
Ladungsträgerinjektion in ambipolare, leuchtende Feldeffekttransistoren

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften zur Erlangung des
akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.) genehmigte Dissertation
von Dipl.-Ing. Martin Schidleja, geboren am 27.05.1980 in Ziegenhain.

Darmstadt 2010 — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Ladungsträgerinjektion in ambipolare, leuchtende Feldeffekttransistoren

genehmigte Dissertation von Martin Schidleja

1. Gutachten: Professor Dr. Heinz von Seggern
2. Gutachten: Professor Dr. Wolfram Jaegermann

Tag der Einreichung: 25.05.2010

Tag der Prüfung: 29.09.2010

Darmstadt — D 17

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Organische Halbleiter	7
2.2	Die Grenzfläche zwischen Metall und organischem Halbleiter	11
2.2.1	Der ideale Metall-Halbleiter-Kontakt	11
2.2.2	Abweichungen vom Mott-Schottky-Modell	15
2.3	Der organische Feldeffekttransistor	16
2.3.1	Der Feldeffekt	16
2.3.2	Funktionsweise ambipolarer Feldeffekttransistoren	17
2.3.3	Potentialverteilung in der Rekombinationszone	24
2.3.4	Lichtemission aus ambipolaren Feldeffekttransistoren	27
2.4	Die Entwicklung ambipolarer OLEFETs	29
3	Experimentelles	34
3.1	Materialien	34
3.1.1	Organische Dielektrika	34
3.1.2	Kontaktmetalle	35
3.1.3	Organische Halbleiter	35
3.2	Probenpräparation	40
3.3	Temperaturbehandlung ditetracenbasierter Transistoren	42
3.4	Charakterisierungsmethoden	44
3.4.1	Schichtdickenmessung	44
3.4.2	Optische Spektroskopie	44
3.4.3	Rasterkraftmikroskopische Methoden	44
3.4.4	Elektrische und optische Charakterisierung	45
4	Kontaktlimitierte Feldeffekttransistoren	47
4.1	Der leuchtende F8BT Transistor	47
4.2	Modellierung kontaktlimitierter Transistoren	52
4.2.1	Einführung konstanter Widerstände	53
4.2.2	Implementierung von Injektionsbarrieren	55
4.3	Einfluss der Ladungsträgerinjektion auf das Bauteilverhalten	60
4.4	Kritische Analyse der Modellannahmen	64
4.4.1	Flächige Ladungsträgerinjektion	64
4.4.2	Starke Rekombination und eindimensionale Beschreibung	68

4.5	Schlussfolgerung	70
5	Kanaldominierte Feldeffekttransistoren	74
5.1	Ambipolarität und Leuchten von acenbasierten Transistoren	75
5.2	Zeitliche Stabilität der leuchtenden Transistoren	79
5.3	Einfluss der Kontaktbildung auf das Bauteilverhalten	85
5.3.1	Lumineszenz in den unipolaren Transportbereichen	85
5.3.2	Bewertung des Metall-Halbleiter-Kontakts	92
5.4	Unabhängigkeit von Effizienz und Strom	98
6	Zusammenfassung	102
	Literaturverzeichnis	108

1 Einleitung

Die Entwicklung elektrischer Bauteile basierend auf organischen Materialien ist seit vielen Jahren Gegenstand intensiver Forschung und konnte in Einzelfällen bereits bis zur Anwendung gebracht werden. Zwei Forschungsschwerpunkte im Bereich der organischen Elektronik liegen bei der Entwicklung organischer Leuchtdioden (OLEDs, *engl.: Organic Light-Emitting Diode*) und organischer Feldeffekttransistoren (OFETs, *engl.: Organic Field-Effect Transistor*). Seit einigen Jahren wird außerdem der organische leuchtende Feldeffekttransistor (OLEFET, *engl.: Organic Light-Emitting Field-Effect Transistor*) erforscht, der grundsätzlich das Leuchten einer OLED mit den Schalteigenschaften eines Transistors kombiniert.

Bei der OLED handelt es sich um ein Dünnschichtbauteil, in dem sich die aktive organische Schicht oder Schichtfolge zwischen zwei Metallelektroden befindet. Über die Metallkontakte kann ein elektrischer Strom in das Bauteil eingeprägt werden, durch den der organische Halbleiter zum Leuchten angeregt wird. Die OLED-Technologie hat sich im Laufe der letzten Jahre so weit entwickelt, dass sie im Bereich der Displayentwicklung mit den etablierten Flüssigkristalldisplays (LCD, *engl.: Liquid Crystal Display*) konkurriert. Verschiedene Firmen, wie z. B. PIONEER, SAMSUNG, SONY, LG oder KODAK, haben in den vergangenen Jahren Produkte mit OLED-Display auf den Markt gebracht. Bisher werden OLEDs hauptsächlich in monochromen Displays und kleinen Vollfarbdisplays in Mobiltelefonen oder Digitalkameras verwendet. SONY bietet jedoch bereits ein Vollfarbdisplay mit einer Bildschirmdiagonalen von 11“ zum Verkauf an. Der Vorteil der OLED-Displays gegenüber den LCDs ist die selbstleuchtende Eigenschaft der organischen Moleküle, durch die die Verwendung einer Hintergrundbeleuchtung, die für LCDs stets gebraucht wird, überflüssig wird. Dadurch ist die Produktion sehr flacher Displays möglich, bei denen der Bildeindruck unabhängig vom Betrachtungswinkel ist. Darüber hinaus können OLEDs durch die Wahl entsprechender Substrate auch flexibel aufgebaut werden, wodurch die Realisierung biege- und rollbarer Displays möglich wird. Neben der Verwendung in Displays gibt es Bemühungen, OLEDs zu Beleuchtungszwecken einzusetzen. Bei dieser Anwendung wird ausgenutzt, dass OLEDs als flächige Strahler hergestellt werden können. Prototypen und erste kommerzielle Produkte wurden z. B. von OSRAM, PHILIPS, KONICA MINOLTA und KODAK vorgestellt.

Ein OFET ist ein Bauteil mit drei Elektroden, in dem der Stromfluss zwischen der Sourceelektrode (*engl.: Source*, Quelle) und der Drainelektrode (*engl.: Drain*, Senke) stattfindet. Der Strom kann über die Gateelektrode (*engl.: Gate*, Gatter) kontrolliert werden, die durch ein Dielektrikum von den anderen Elektroden und dem organischen Halbleiter isoliert ist. Der Feldeffekttransistor ist das wichtigste Bauelement moderner elektrischer Schaltkreise, wobei bisher hauptsächlich Transistoren basierend auf anorganischen Materialien eingesetzt werden. Im Bereich elektrischer Schaltungen basierend auf organischen Halbleitern streben Firmen wie POLYIC das Ziel an, komplette

Schaltkreise auf flexible Substrate zu drucken. Attraktiv ist diese Alternative zur Siliziumtechnologie, da sie zum einen niedrige Produktionskosten für die gedruckten Schaltungen und zum anderen die Realisierung flexibler Schaltkreise verspricht.

Die Anforderungen an die organischen Materialien, die in OLEDs oder OFETs eingesetzt werden, sind völlig unterschiedlich. Um die Lichtemission aus OLEDs zu ermöglichen, müssen im Bauteilbetrieb sowohl Elektronen als auch Löcher injiziert und geleitet werden. Die OLED ist somit ein ambipolares Bauteil, in dem beide Ladungsträgersorten das Bauteilverhalten beeinflussen. Um die Injektion beider Ladungsträgersorten aus den unterschiedlichen Kontakten zu ermöglichen, werden für die Anode und die Kathode unterschiedliche Metalle oder metallische Leiter verwendet, deren elektronische Eigenschaften an die des organischen Halbleiters angepasst sind. Das Ziel ist es, den Widerstand für die Ladungsträgerinjektion möglichst niedrig zu halten [1]. Im Halbleitervolumen sollte eine hohe Rekombinationswahrscheinlichkeit der Elektronen und der Löcher vorliegen, um den Anteil der Ladungsträger, die ohne Rekombination injiziert werden, gering zu halten. Für eine hohe Rekombination ist es hierbei günstig, wenn die Transporteigenschaften für eine Ladungsträgersorte so gewählt werden, dass es zu einer hohen lokalen Dichte dieser Ladungsträgersorte im Halbleitervolumen kommt. Trifft die andere Ladungsträgersorte auf die hohe Ladungsträgerdichte, ist die Bildung eines Elektron-Loch-Paars (Exziton) wahrscheinlich [1]. Für das Leuchten müssen die elektronischen Eigenschaften des organischen Halbleiters den strahlenden Zerfall des Exzitons und die Lichtemission im sichtbaren Spektralbereich ermöglichen. Darüber hinaus sollte die Wahrscheinlichkeit der nichtstrahlenden Energieabgabe vom Exziton an Materialdefekte möglichst gering sein. Um dies zu gewährleisten, werden hochreine Halbleiter eingesetzt, die eine amorphe Struktur im Bauteil haben. Durch die amorphe Struktur ist die Diffusionslänge der Exzitonen begrenzt und es treten keine Korngrenzen auf, die als Senken für die Exzitonen und Zentren für nichtstrahlenden Energietransfer wirken können [2].

OFETs, die in elektrischen Schaltungen eingesetzt werden, sind im Gegensatz zu OLEDs unipolare Bauteile, in denen entweder Elektronen oder Löcher geleitet werden. Folglich muss nur der Transport und die Injektion einer Ladungsträgersorte gewährleistet sein und der organische Halbleiter muss keine Anforderungen bezüglich der Lumineszenz erfüllen. Grundsätzlich wird bei der OFET-Entwicklung angestrebt, den Transistor bei möglichst niedrigen Spannungen von einem nichtleitenden in den leitenden Zustand zu schalten. Hierzu sollte der Spannungsabfall für die Ladungsträgerinjektion möglichst gering sein, um die Charakteristik des Transistorkanals möglichst wenig zu beeinflussen [3]. Innerhalb der Halbleiterschicht sollte der Widerstand für den Ladungstransport ebenfalls klein sein, aus welchem Grund in der Regel polykristalline Materialien eingesetzt werden, bei denen die Kristallstruktur einen effizienten Ladungstransfer zwischen den Molekülen erlaubt [3]. Im OFET findet der Ladungstransport nicht im Halbleitervolumen, sondern durch den Feldeffekt an der Grenzfläche des Halbleiters und des Gatedielektrikums statt [4]. Der Transport wird deshalb sowohl von der elektronischen Struktur des Halbleiters als auch von der des Dielektrikums beeinflusst [5]. Um Materialdefekte, die den Ladungstransport beeinflussen können, zu vermeiden, müssen deshalb sowohl die Eigenschaften des Halbleiters als auch die des Dielektrikums berücksichtigt werden.

Im Gegensatz zu anorganischen Feldeffektransistoren wird in OFETs ein undotierter Halbleiter verwendet. Der Stromfluss durch den Transistorkanal kommt somit nicht durch die Ladungsträgerinversion, sondern durch Ladungsträgerakkumulation zustande. Grundsätzlich hängt deshalb das Vorzeichen der akkumulierten Ladungsträgersorte und damit die Polarität des Transistors nur vom Vorzeichen der angelegten Spannungen ab. Durch die Ladungsträgerinjektion und den Ladungstransport im Halbleiter ist jedoch im stationären Bauteilbetrieb in der Regel die Akkumulation einer Ladungsträgersorte gegenüber der anderen Ladungsträgersorte stark bevorzugt. Um Ambipolarität in OFETs zu ermöglichen, müssen deshalb die Injektions- und Transporteigenschaften für beide Ladungsträgersorten möglichst niederohmig und balanciert sein. Durch die Wahl entsprechender Metallkontakte, Halbleiter und Dielektrika konnte in der Vergangenheit gezeigt werden, dass in OFETs ambipolarer Ladungstransport möglich ist [6–9]. Da in ambipolaren OFETs wie auch in OLEDs die Rekombination von Elektronen und Löchern stattfindet, ist Lumineszenz aus dem Bereich zu erwarten, in dem die Ladungsträger rekombinieren. Aufgrund der verwendeten Materialien, die zwar gute Transport-, jedoch schlechte Lumineszenzeigenschaften besitzen, konnte von den ersten ambipolaren OFETs keine Lumineszenz beobachtet werden.

Durch die Verwendung des Halbleiters Tetracen ist es im Jahr 2003 Hepp et al. schließlich gelungen, Elektrolumineszenz aus dem Transistorkanal nachzuweisen [10]. In diesem ersten OLEFET war jedoch keine Elektronenleitung möglich und die Rekombinationszone war am elektroneninjizierenden Kontakt fixiert. Durch die Anpassung der Metallkontakte, des Gatedielektrikums und der organischen Halbleiter ist es in den folgenden Jahren gelungen, ambipolare OLEFETs basierend auf Polymeren [11–13] und molekularen Halbleitern [14] zu realisieren. In diesen Bauteilen kann die Position der Rekombinationszone im Transistorkanal in Abhängigkeit der angelegten Spannungen variiert werden. Da bei OLEFETs die Lichtemission im sichtbaren Spektralbereich liegen soll, werden organische Halbleiter mit einer Energielücke von 2 eV bis 3 eV verwendet. Aufgrund der hohen Energielücke und dem damit verbundenen großen energetischen Abstand zwischen den elektronenleitenden und löcherleitenden Zuständen ist zu erwarten, dass OLEFETs stark von der Ladungsträgerinjektion beeinflusst sind.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Ladungsträgerinjektion auf die Eigenschaften ambipolarer OLEFETs untersucht. Hierzu werden Bauteile diskutiert, für die unterschiedliche Konzepte bezüglich der Kontaktwahl verwendet wurden. In Bauteilen, bei denen analog zum klassischen Transistoraufbau das gleiche Metall für Source und Drain verwendet wird, zeigt sich ein signifikanter Einfluss der Ladungsträgerinjektion auf das gesamte Bauteilverhalten. Es wird gezeigt, dass in diesen Bauteilen die Transportparameter des Transistorkanals nur noch eine untergeordnete Rolle spielen. In anderen Bauteilen ist das Konzept der OLED auf den OLEFET übertragen, indem unterschiedliche Metalle für die Kontakte verwendet werden, um die Injektion beider Ladungsträgersorten zu optimieren. Der Ladungstransport in diesen Bauteilen ist hauptsächlich durch die Eigenschaften des Transistorkanals bestimmt und wird bezüglich der Transportparameter und der zeitlichen Stabilität untersucht. Die Bauteile mit den angepassten Kontakten zeigen eine vollständig andere Lumineszenzcharakteristik als die kontaktlimitierten OLEFETs, insbesondere durch das Auftreten von Lumineszenz in den unipolaren Transportbereichen. Dieses Phänomen wird im Hinblick auf den Informationsgehalt über die Kontaktbildung analysiert.



2 Theoretische Grundlagen

In dem folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit vorgestellt. Der Schwerpunkt wird auf die Beschreibung des Ladungstransports in organischen Halbleitern, die Grenzfläche zwischen dem Metall und dem organischen Halbleiter sowie das Funktionsprinzip von Feldeffekttransistoren gelegt. Der Abschnitt über Feldeffekttransistoren beschäftigt sich insbesondere mit ambipolaren und leuchtenden Transistoren.

2.1 Organische Halbleiter

Organische Halbleiter sind Materialien, die im Gegensatz zu den klassischen Halbleitern auf Kohlenwasserstoffverbindungen basieren. Charakteristisch für die chemische Struktur organischer Halbleiter sind konjugierte π -Elektronensysteme, in denen der Kohlenstoff als sp^2 -Hybrid vorliegt. In diesem Hybridisierungszustand besitzt der Kohlenstoff drei energetisch entartete Hybridorbitale, die geometrisch in einer Ebene liegen und im Molekül σ -Bindungen zu den Bindungspartnern ausbilden. Senkrecht zur Bindungsebene der Hybridorbitale steht ein nicht hybridisiertes p_z -Orbital, das bei der Ausbildung einer Doppelbindung mit dem p_z -Orbital des Nachbaratoms wechselwirkt und eine π -Bindung ausbildet [15]. In konjugierten π -Systemen sind sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome linear oder zyklisch gebunden. Durch die Verknüpfung der sp^2 -Hybride ist die π -Bindung nicht eindeutig lokalisiert und es kommt zu einer Delokalisierung der π -Elektronen über die Konjugationslänge des π -Systems. Betrachtet man die Molekülorbitale, die zu dem π -System beitragen, kann man zwischen bindenden π - und antibindenden π^* -Orbitalen unterscheiden. Im Grundzustand des Moleküls sind die bindenden π -Orbitale vollständig besetzt, während die antibindenden unbesetzt sind. Dem entsprechend wird der bindende Zustand als HOMO (*engl.: Highest Occupied Molecular Orbital*, höchstes besetztes Molekülorbital) und der antibindende als LUMO (*engl.: Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) bezeichnet. Der energetische Abstand vom HOMO und LUMO liegt in organischen Halbleitern zwischen 1 eV und 3 eV, das Ionisationspotential beträgt in etwa 5 eV bis 7 eV [16]. Die halbleitenden Eigenschaften der organischen Moleküle werden vom HOMO und LUMO bestimmt.

Organische Halbleiter lassen sich in die Gruppen der kleinen Moleküle und Polymere unterteilen, wobei die elektronischen Eigenschaften ähnlich sind. Kleine Moleküle besitzen ein niedrigeres Molekulargewicht und können im Vakuum sublimiert werden. Die Herstellung funktioneller Schichten erfolgt dem entsprechend über die Abscheidung der Materialien aus der Gasphase. Polymere bestehen aus kettenförmig aneinandergereihten Monomereinheiten und besitzen ein hohes Molekulargewicht. Aufgrund des hohen Molekulargewichts ist die Verarbeitung aus der Gasphase nicht möglich und die Abscheidung der Polymere geschieht aus der Lösung. Funktionelle Gruppen an den Monomereinheiten, wie z. B. langkettige Alkylreste, vermitteln hierbei die Löslichkeit der Polymere in verschiedenen Lösungsmitteln. Da die Verarbeitung der kleinen Moleküle aus der Gas-

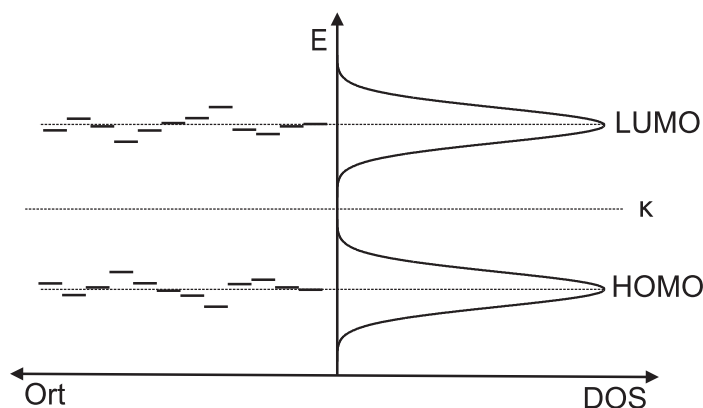


Abbildung 2.1: Zustandsdichteverteilung $DOS(E)$ in einem amorphen, organischen Halbleiter. In den Zuständen unterhalb des elektrochemischen Potentials κ findet der Löchertransport statt, oberhalb von κ der Elektronentransport.

phase Vakuumanlagen benötigt und dadurch teurer ist als die Schichtherstellung aus Lösung, gibt es auch für kleine Moleküle vermehrt Bemühungen, die Prozessierung aus Lösung zu verwirklichen (siehe [3] für eine Übersicht).

Organische Festkörper werden durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen stabilisiert. Verglichen mit anorganischen Halbleitern sind die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen schwach und es kommt nur zu einer geringen Aufspaltung der π -Orbitale. In idealen Molekülkristallen kann es zur Ausbildung von Bändern kommen, die jedoch aufgrund der kleinen Austauschenergie schmal sind. Experimentell konnte Bandleitung in hochreinen organischen Einkristallen bei tiefen Temperaturen beobachtet werden [17], bei Raumtemperatur ist hingegen nicht mit Bandleitung zu rechnen [18]. Der Grund für die fehlende Bandleitung ist die starke Lokalisierung der Ladungsträger im Festkörper [19]: Besitzt ein Molekül im Festkörper eine Überschussladung, kommt es zu einer Polarisierung seiner Umgebung. Aufgrund der Polarisierung ändert sich die energetische Lage des HOMOs bzw. LUMOs um mehr als 1 eV, was mit einer Lokalisierung des Ladungsträgers und dadurch mit einer Behinderung des Ladungstransports verbunden ist.

In technisch interessanten, dünnen Schichten liegen organische Halbleiter polykristallin oder amorph vor. In der amorphen Phase ist die Struktur nicht translationssymmetrisch, was eine örtliche Variation der Polarisierbarkeit und damit der Lage von HOMO bzw. LUMO des geladenen Moleküls zur Folge hat. Für die energetische Verteilung der lokalisierten Zustände wird in Anlehnung an die statistische Struktur der amorphen Phase eine gaußförmige Verteilung angenommen [20].

$$DOS(E) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.1)$$

Im Gegensatz zu den amorphen Schichten liegt in polykristallinen Schichten eine Translations-symmetrie innerhalb der Körner vor. Die Annahme einer statistischen Variation der Polarisierbarkeit ist deshalb fraglich. Experimentell wurde gezeigt, dass der Ladungstransport in polykristallinen Schichten maßgeblich durch die Korngrenzen [21] und die Ausrichtung der Körner zueinan-

der [22] bestimmt wird, während der Ladungstransport innerhalb der Körner eine untergeordnete Rolle spielt. Dem entsprechend zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Korngröße auf den Ladungstransport [23, 24].

Die Breite der Zustandsdichteverteilung DOS (*engl.: Density Of States*) wird in Gleichung 2.1 über die Standardabweichung σ definiert, wobei Werte von 100 meV typisch für amorphe, organische Halbleiter sind [20]. Grafisch ist die Zustandsdichteverteilung in Abbildung 2.1 skizziert. Der Ladungstransport zwischen den lokalisierten Zuständen kann über einen Hoppingtransport (*engl.: Hopping*, Springen) nach dem Miller-Abraham-Modell [19] beschrieben werden, also dem thermisch aktivierten Springen von Ladungsträgern zwischen benachbarten Zuständen. Die Frequenz der Ladungsträgersprünge $\nu_{i,f}$ von dem Niveau i auf das Niveau f wird hierbei über Gleichung 2.2 beschrieben.

$$\nu_{i,f} = \nu_0 \cdot \exp(-2\alpha r_{i,f}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{E_f - E_i}{k_B T}\right) & \text{für } E_f > E_i \\ 1 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.2)$$

In Gleichung 2.2 ist ν_0 die Frequenz der Fluchtversuche (*engl.: attempt-to-escape frequency*). Der Übergang zwischen zwei Zuständen wird als Tunnelprozess beschrieben, der durch den örtlichen Abstand $r_{i,f}$ der Zustände sowie über den inversen Lokalisationsradius α charakterisiert wird. Der Parameter α beinhaltet das Transferintegral der elektronischen Wellenfunktion des Anfangs- und Endzustands. Je nachdem ob der Ladungstransfer zwischen bindenden oder antibindenden Zustände stattfindet, unterscheidet sich die Symmetrie der Orbitale und das Transferintegral kann variieren [25]. Dem entsprechend kann die Sprungfrequenz davon abhängen, ob der Ladungstransfer von HOMO zu HOMO oder zwischen LUMOs stattfindet.

Der vorangestellte Term $\exp(-2\alpha r_{i,f})$ in Gleichung 2.2 beschreibt die Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen zwei isoenergetischen Zuständen. Da Tunneln nur zwischen isoenergetischen Zuständen stattfinden kann, muss für den Hoppingtransport zwischen energetisch unterschiedlichen Zuständen die thermische Aktivierung des Ladungsträgers berücksichtigt werden. Liegt die Grundzustandsenergie des Zielmoleküls E_f höher als die des Ausgangsmoleküls E_i , wird die thermische Aktivierung über einen Boltzmannterm beschrieben. Dieser Term berücksichtigt die Wahrscheinlichkeit der Besetzung eines thermisch angeregten Zustandes mit der Energie E_f auf dem Ausgangsmolekül. Liegt hingegen der Zielzustand energetisch tiefer als der Anfangszustand wird keine Aktivierungsenergie benötigt, sondern der Tunnelprozess kann isoenergetisch in einen höheren vibronischen Zustand des Zielmoleküls stattfinden. Auf dem Zielmolekül relaxiert der Ladungsträger thermisch in den Grundzustand. Die Abgabe der Phononen auf dem Zielmolekül wird mit einer Wahrscheinlichkeit von 1 angenommen.

Berücksichtigt man die gaußförmige Zustandsdichteverteilung für den Ladungstransport nach dem Miller-Abraham-Modell variiert die Sprungfrequenz eines Ladungsträgers je nach energetischer Lage des besetzten Zustandes [26]: Besetzt ein Ladungsträger einen Zustand in den exponentiellen Ausläufern der Zustandsdichteverteilung in der Energielücke, ist entweder eine hohe thermische Aktivierungsenergie $E_f - E_i$ für einen Sprung auf ein Nachbarmolekül notwendig oder eine große Distanz $r_{i,f}$ zu einem energetisch ähnlichen Zustand muss überwunden werden. Wird

hingegen ein Zustand in der Mitte der Zustandsdichteverteilung besetzt, sind durchschnittlich viele energetisch ähnliche Zustände benachbart. Für einen Ladungsträger, der einen Zustand in den Ausläufern der DOS außerhalb der Energielücke besetzt, ist ebenfalls mit einer hohen Sprungfrequenz zu rechnen, da für den Ladungstransfer auf unbesetzte, energetisch tiefer liegende Zustände keine thermische Aktivierung nötig ist. Folglich ist für den Ladungstransport, der in der Mitte der DOS bzw. aus Zuständen in den Ausläufern außerhalb der Energielücke der DOS stattfindet, mit einer höheren Sprungfrequenz zu rechnen als von den Zuständen in der Energielücke.

Betrachtet man den makroskopischen Stromtransport durch den organischen Halbleiter, muss die Besetzung der Zustände durch ein Ensemble von Ladungsträgern berücksichtigt werden. Wegen der experimentellen Relevanz wird hier lediglich der Fall betrachtet, für den die Zustandsdichte groß gegenüber der Ladungsträgerdichte ist. Herrscht im organischen Halbleiter ein elektrisches Feld F werden die Ladungsträger im Feld beschleunigt, woraus ein elektrischer Strom resultiert. Bei Vernachlässigung der Ladungsträgerdiffusion kann die Stromdichte j mit Gleichung 2.3 beschrieben werden [27].

$$j = e_0 q_f \cdot \mu \cdot F \quad (2.3)$$

In Gleichung 2.3 ist μ die Beweglichkeit der Ladungsträger und q_f die gesamte Dichte der Ladungsträger, die zum Stromtransport beitragen. Im Allgemeinen tragen nicht alle Ladungsträger zum Stromtransport bei, sondern man unterscheidet zwischen den beweglichen und den unbeweglichen Ladungsträgern. Der Ursprung der unbeweglichen Ladungsträger kann verschiedene Ursachen haben: Im thermischen Gleichgewicht werden nach der Fermiverteilung zuerst die Zustände mit der niedrigsten Energie besetzt. Einen Beitrag zum Stromtransport liefern hauptsächlich die Ladungsträger, die Zustände im Bereich des elektrochemischen Potentials besetzen, da bei dieser Energie die mittlere thermische Aktivierungsenergie für den Ladungstransport bzw. der Abstand zu unbesetzten, energetisch ähnlichen Zuständen klein ist. Im Gegensatz zu den beweglichen Ladungsträgern können Ladungsträger, die Zustände im Bereich niedriger Zustandsdichte besetzen, nur eingeschränkt zum Strom beitragen, da im Mittel für den Transport eine hohe thermische Aktivierung oder die Überwindung einer großen Tunneldistanz für den Ladungstransfer auf einen unbesetzten Zustand nötig ist. Allgemein bezeichnet man einen Zustand in der Energielücke des Halbleiters, aus dem der Ladungsträger nicht thermisch aktiviert werden und deshalb nicht zum Stromtransport beitragen kann, als Ladungsträgerfalle [19]. Ladungsträgerfallen können einerseits durch Verunreinigungen oder Dotierung im Material entstehen [28], andererseits treten sie in organischen Halbleitern intrinsisch in den Ausläufern der DOS auf [26].

Unter Annahme einer gaußförmigen Zustandsdichteverteilung und bei Berücksichtigung des Hopping-Transports ist die Beweglichkeit μ abhängig von der Ladungsträgerdichte: Wie bereits oben diskutiert wurde, ist die Sprungwahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen abhängig von der Energie bzw. Zustandsdichte, bei der der Ladungstransfer stattfindet. Wird die DOS im thermischen Gleichgewicht mit Ladungsträgern gefüllt, nimmt mit steigender Ladungsträgerdichte die thermische Aktivierungsenergie für den Ladungstransport bzw. der mittlere Tunnelabstand für den Ladungstransfer auf einen unbesetzten Zustand ab. Diese Abnahme der Aktivierungsenergie

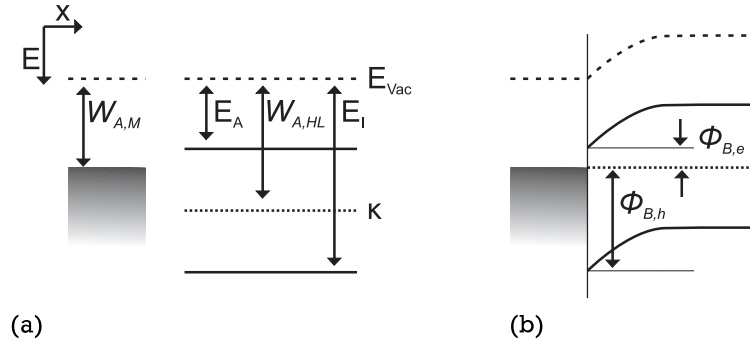


Abbildung 2.2: Skizzen zur Kontaktbildung zwischen Metall und organischem Halbleiter. In (a) sind schematisch die Größen dargestellt, die für die Kontaktbildung zwischen dem organischen Halbleiter und dem Metall relevant sind. Metall und Halbleiter sind in dieser Darstellung vollständig voneinander getrennt. ($W_{A,M}$: Austrittsarbeit des Metalls, $W_{A,HL}$: Austrittsarbeit des Halbleiters, E_I : Ionisationspotential, E_A : Elektronenaffinität, E_{vac} : Vakuumniveau, κ : elektrochemisches Potential) (b) Bei der Ausbildung eines idealen Kontakts zwischen Metall und Halbleiter gleicht sich das elektrochemische Potential in den beiden Materialien an und der Verlauf des Vakuumniveaus ist stetig. Im Kontakt bilden sich die Barrieren $\phi_{B,h}$ und $\phi_{B,e}$ für die Löcher- und Elektroneninjektion aus.

bzw. der mittleren Sprungdistanz ist nach Gleichung 2.2 mit einer Zunahme der Sprungfrequenz verbunden, wodurch ebenfalls die Beweglichkeit μ ansteigt [26]. In einer gaußförmigen DOS ist somit mit einer Zunahme der Beweglichkeit mit der Ladungsträgerdichte zu rechnen.

2.2 Die Grenzfläche zwischen Metall und organischem Halbleiter

In dem folgenden Kapitel werden die elektronischen Verhältnisse an einer Metall-Halbleiter-Grenzfläche beschrieben. Neben dem idealen Mott-Schottky-Modell werden Effekte besprochen, die zu Abweichungen von der idealen Grenzflächenbildung führen.

2.2.1 Der ideale Metall-Halbleiter-Kontakt

Ein viel verwendetes Modell für die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Metall-Halbleiter-Grenzflächen ist das Mott-Schottky-Modell. Dieses Modell geht von einem idealen Kontakt zwischen Metall und Halbleiter aus [27]. Die elektronischen Eigenschaften des Kontakts zwischen den beiden Materialien werden durch die Austrittsarbeit des Metalls $W_{A,M}$ und des Halbleiters $W_{A,HL}$, sowie die Elektronenaffinität E_A und das Ionisationspotential E_I des Halbleiters beschrieben. Wie in Abbildung 2.2a skizziert, beschreibt die Austrittsarbeit den energetischen Abstand des elektrochemischen Potentials κ des jeweiligen Materials zur Vakuumenergie E_{vac} . Die Elektronenaffinität ist der Abstand des LUMOs, das Ionisationspotential der Abstand des HOMOs zum Vakuumniveau.

Bildet sich ein elektrischer Kontakt zwischen dem Metall und dem Halbleiter aus, gleichen sich die elektrochemischen Potentiale der beiden Materialien an. Der hierzu notwendige Ladungstransfer zwischen dem Metall und dem organischen Halbleiter geschieht durch Diffusion von Ladungs-

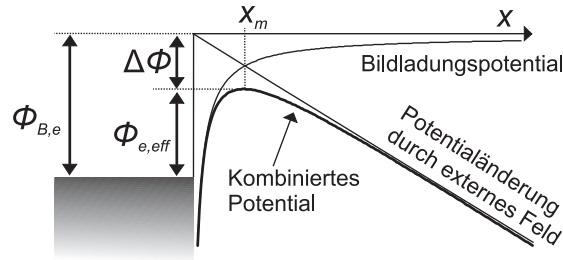


Abbildung 2.3: Grafische Darstellung des Schottky-Effekts. Durch den Schottky-Effekt wird die Barriere für die Elektroneninjektion aus dem Metall in den Halbleiter $\Phi_{B,e}$ um den Betrag $\Delta\Phi$ auf $\Phi_{e,eff}$ reduziert.

trägern [27,29]. Durch die Überschussladungsträger bilden sich Raumladungszonen in Metall und Halbleiter und dadurch ein elektrisches Feld im Bereich der Grenzfläche aus. Das elektrische Feld hat einen Driftstrom der Ladungsträger zur Folge, der dem Diffusionsstrom entgegenwirkt. Im thermodynamischen Gleichgewicht kompensiert der Driftstrom die Diffusion und der resultierende Gesamtstrom an der Grenzfläche ist Null. Aufgrund der hohen intrinsischen Ladungsträgerdichte bildet sich im Metall die Raumladungszone nur im Bereich der ersten Monolagen aus. Im organischen Halbleiter hingegen kann sich das aufgebaute Ladungsträgerreservoir über mehrere Nanometer erstrecken.

Für den allgemeinen Fall, in dem das Ionisationspotential bzw. die Elektronenaffinität des Halbleiters energetisch nicht auf dem gleichen Niveau liegt wie die Austrittsarbeit des Metalls, bildet sich eine Barriere für die Elektronen- ($\Phi_{B,e}$) bzw. Löcherinjektion ($\Phi_{B,h}$) aus dem Metall in den Halbleiter aus. Wie in Abbildung 2.2b gezeigt ist, lässt sich im Rahmen des Mott-Schottky-Modells die Barrierenhöhe nach Gleichungen 2.4 und 2.5 berechnen.

$$\Phi_{B,e} = W_{A,M} - E_A \quad (2.4)$$

$$\Phi_{B,h} = E_I - W_{A,M} \quad (2.5)$$

Wird ein Ladungsträger über die Injektionsbarriere in den Halbleiter injiziert, induziert er eine Spiegelladung in der Metallelektrode. Durch die Wechselwirkung des Ladungsträgers mit seiner Spiegelladung wirkt auf den Ladungsträger ein attraktives Potential zur Metallelektrode [19]. Die Potentialänderung, die durch eine einzelne injizierte Ladung in der Nähe des Kontakts hervorgerufen wird, wird als Schottky-Effekt bezeichnet und ist in Abbildung 2.3 für die Elektroneninjektion skizziert. Ein Elektron im organischen Halbleiter induziert in der Metallelektrode eine Gegenladung, die attraktiv auf das Elektron wirkt. Befindet sich der Ladungsträger im Abstand x zur Grenzfläche, wird das Bildladungspotential Φ_{Bild} als Coulombwechselwirkung zweier Punktladungen im Abstand $2x$ nach Gleichung 2.6 beschrieben.

$$\Phi_{Bild} = \frac{e_0^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} \quad (2.6)$$

Wird zusätzlich eine äußere Spannung angelegt, durch die das Elektron von der Grenzfläche weg bewegt wird, muss für das Gesamtpotential das Bildpotential mit dem Feldpotential $\Phi_{Feld} = e_0 \cdot F \cdot x$ überlagert werden. Das Resultat der Überlagerung ist eine Erniedrigung der Injektionsbarriere $\Phi_{B,e}$ um $\Delta\Phi$ auf $\Phi_{e,eff}$. Der Betrag der Barriererniedrigung $\Delta\Phi$ ist durch Gleichung 2.7 gegeben.

$$\Delta\Phi = \sqrt{\frac{e_0^3 F}{4\pi\epsilon\epsilon_0}} \quad (2.7)$$

Durch den Schottky-Effekt wird außerdem der höchste Punkt im Potentialverlauf von der Metall-Halbleiter-Grenzfläche um den Betrag x_m in das Halbleitervolumen verschoben (vgl. Abbildung 2.3).

Werden aus dem Ladungsträgerreservoir an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche mehr Ladungsträger abgezogen als aus dem Metall nachgeliefert werden können, begrenzt die Injektionsbarriere am Kontakt den Strom. Die Beschreibung des Injektionsstroms über die Barriere kann in erster Näherung mit der Richardson-Gleichung geschehen (siehe Gleichung 2.8), die den Prozess der thermionischen Injektion beschreibt [27]. Um den Schottky-Effekt zu berücksichtigen, wird für die Injektionsbarriere die effektive Barriere verwendet.

$$j_{RD} = A^* T^2 \cdot \exp\left(-\frac{\Phi_{e,eff}}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

Die Größe A^* ist die effektive Richardson-Konstante, die im Allgemeinen materialabhängig ist und von der effektiven Masse des Ladungsträgers in der injizierenden Elektrode abhängt [27]. Gleichung 2.8 wurde ursprünglich für die Beschreibung eines thermionischen Emissionsstroms aus einer Glühkathode entwickelt. Bei der Beschreibung der Metall-Halbleiter-Grenzfläche wird von anorganischen Halbleitern mit delokalisierten Bandzuständen ausgegangen. In Gleichung 2.8 wird demnach zwar der Schottky-Effekt berücksichtigt, die mögliche Rekombination der injizierten Ladung mit ihrer Spiegelladung durch den Potentialverlauf zwischen der Grenzfläche und x_m ist jedoch vernachlässigt. Dieser Effekt ist in organischen Halbleitern von Bedeutung, da die Ladungsträger nach der Injektion in den Halbleiter schneller thermisch in den Grundzustand relaxieren können, als dass sie das Potentialmaximum an der Stelle x_m erreichen. In diesem Fall rekombinieren die Ladungsträger mit ihrer Spiegelladung an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche. Die Integration der Oberflächenrekombination in das Modell der thermionischen Injektion wurde von Scott und Malliaras [30] beschrieben. Im Rahmen des Modells ist der Injektionsstrom durch Gleichung 2.9 gegeben.

$$j = 4\Psi^2 \cdot N_0 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{k_B T}\right) \exp(f^{1/2}) \cdot e_0 \cdot \mu \cdot F \quad (2.9)$$

$$\text{mit } \Psi = f^{-1} + f^{-1/2} - f^{-1} \left(1 + 2f^{1/2}\right)^{1/2}$$

$$\text{und } f = e_0 F r_c / k_B T.$$

In Gleichung 2.9 ist r_c der coulombsche Einfangradius der injizierten Ladung und der Spiegelladung, der durch die Langevin-Rekombination beschrieben wird. In der gezeigten Darstellung des Injektionsstroms ist erkennbar, dass es sich um einen Driftstrom handelt, der durch verschiedene Beiträge bestimmt wird. Für den Driftstrom gilt allgemein Gleichung 2.10.

$$j_{Drift} = e_0 q \cdot \mu \cdot F \quad (2.10)$$

Der Vergleich von Gleichung 2.9 und 2.10 zeigt, dass in beiden Gleichungen der Strom proportional zur Beweglichkeit μ , dem elektrischen Feld F und der Elementarladung e_0 ist. Die Ladungsträgerdichte q , die letztlich zum Stromtransport beiträgt, ist in Gleichung 2.9 durch das vorangestellte Produkt $4\Psi^2 \cdot N_0 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{k_B T}\right) \exp\left(f^{1/2}\right)$ gegeben. In diesem Vorfaktor berücksichtigt $4\Psi^2$ den Beitrag der Oberflächenrekombination, die Injektion über die Barriere wird über den Term $N_0 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{k_B T}\right)$ beschrieben und $\exp\left(f^{1/2}\right)$ berücksichtigt die Erniedrigung der Barriere durch den Schottky-Effekt. Im Vergleich von der Richardson-Gleichung 2.8 und Gleichung 2.9 aus dem Modell von Scott und Malliaras fällt als wesentlicher Unterschied auf, dass in dem Modell von Scott und Malliaras [30] der Injektionsstrom von der Beweglichkeit der Ladungsträger im organischen Material abhängt, während in der Richardson-Gleichung der Strom unabhängig von der Beweglichkeit im Halbleiter ist. In Übereinstimmung mit Gleichung 2.9 wurde die Proportionalität des Injektionsstroms zur Ladungsträgerbeweglichkeit theoretisch auch von Emtage und O'Dwyer für die Ladungsträgerinjektion in Isolatoren beschrieben [31]. Experimentell konnte dieser Zusammenhang von Shen et al. bestätigt werden [32].

Ein weiterer Mechanismus, der für die Ladungsträgerinjektion in organische Materialien eine Rolle spielt, ist die Injektion durch Tunneln. Der Mechanismus des Tunnels aus einem Metallkontakt bei Annahme einer dreieckigen Barriere und somit Vernachlässigung des Schottky-Effekts wurde von Fowler und Nordheim beschrieben [27, 33]. Der Tunnelstrom durch die Barriere ist in diesem Modell über Gleichung 2.11 gegeben.

$$j \propto F^2 \exp\left(\frac{4\sqrt{2m^*}(e_0\Phi_B)^{3/2}}{3e_0\hbar F}\right) \quad (2.11)$$

m^* ist die effektive Elektronenmasse. Grundsätzlich gilt Gleichung 2.11 nur für $T = 0\text{ K}$, jedoch kann in guter Näherung bis zur Raumtemperatur und darüber hinaus die Temperaturabhängigkeit vernachlässigt werden [33]. Nach Gleichung 2.11 wird der Tunnelstrom maßgeblich vom anliegenden Feld F bestimmt, über das die Breite der Energiebarriere beeinflusst wird.

An realen Grenzflächen findet ein Injektionsmechanismus statt, der zwischen der thermionischen Injektion und dem Tunneln liegt. Ladungsträger werden thermisch angeregt und durchtunneln die Barriere in Energiebereichen, in denen sie aufgrund des Feldes schmal ist. Welcher Prozess die Injektion dominiert, ist von der Temperatur und dem elektrischen Feld abhängig. Das Tunneln überwiegt bei tiefen Temperaturen und sehr hohen elektrischen Feldern.

2.2.2 Abweichungen vom Mott-Schottky-Modell

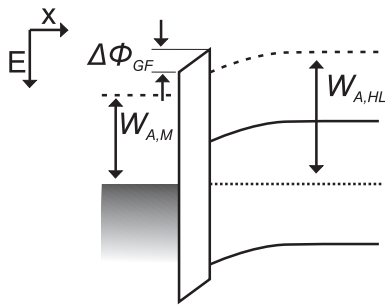


Abbildung 2.4: Dipol an einer Metall-Halbleiter-Grenzfläche. Durch den Grenzflächendipol kann es an realen Grenzflächen zu einem Potentialsprung um $\Delta\Phi_{GF}$ kommen. Neben dem Grenzflächendipol sind die Austrittsarbeit des Metalls $W_{A,M}$ und des Halbleiters $W_{A,HL}$ eingezeichnet.

An realen Grenzflächen zwischen organischen Halbleitern und Metallen kann es zu Abweichungen vom Mott-Schottky-Modell kommen [34]. Wie in Abbildung 2.4 gezeigt ist, äußert sich die Abweichung häufig in einem Grenzflächendipol, d. h. einem Sprung im Vakuumniveau an der Grenzfläche um den Betrag $\Delta\Phi_{GF}$. Die Ausbildung eines Grenzflächendipols kann verschiedene Ursachen haben. Im Folgenden wird eine Auswahl der Ursachen diskutiert.

Ein Grenzflächendipol entsteht durch Ladungen mit unterschiedlichem Vorzeichen, die an der Grenzfläche räumlich über kurze Distanzen getrennt sind. Ein Grund für die Lokalisierung der Ladung an der Grenzfläche können elektronische Zustände sein, die in der Energielücke des Halbleiters liegen und damit bevorzugt besetzt werden. Je nach Besetzung der Grenzflächenzustände kann die Grenzfläche eine negative, eine positive oder keine Ladung tragen. Ob die Grenzfläche eine Ladung trägt, wird durch das Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} beschrieben. Entspricht das elektrochemische Potential an der Grenzfläche dem Ladungsneutralitätsniveau, ist die Grenzfläche elektrisch neutral, liegt das elektrochemische Potential darüber oder darunter, ist die Grenzfläche negativ oder positiv geladen. Weicht somit an einer Metall-Halbleiter-Grenzfläche das elektrochemische Potential vom Ladungsneutralitätsniveau ab, bildet sich ein Grenzflächendipol. Die elektronischen Zustände in der Energielücke des Halbleiters können z. B. durch chemische Reaktionen zwischen dem Metall und dem organischen Halbleiter entstehen [35].

Neben den Zuständen, die in der Energielücke des organischen Halbleiters auftreten und zu einem Grenzflächendipol führen können, beeinflussen auch permanente, gerichtete Dipole an der Grenzfläche zwischen Metall und Halbleiter die Injektionsbarriere. Dieser Effekt kann gezielt eingesetzt werden, um die Barriere für die Ladungsträgerinjektion aus einem Metall in den Halbleiter zu beeinflussen. Ein Beispiel hierfür sind selbstorganisierende, polare Moleküle, die auf Metalloberflächen aufgebracht werden und die Austrittsarbeit des Metalls um bis zu 1 eV verändern können [36, 37].

Neben der Verschiebung der Austrittsarbeit durch polare Moleküle auf der Metalloberfläche kann es allein durch die Physisorption unpolarer, inerte Moleküle zu einer Verschiebung der Austrittsarbeit des Metalls um bis zu 1 eV gegenüber der Austrittsarbeit der reinen Metalloberfläche kommen [38]. Der Grund hierfür ist die Wechselwirkung zwischen der Elektronendichte des adsorbierten Moleküls und der exponentiell abklingenden Elektronenwellenfunktion an der Metalloberfläche.

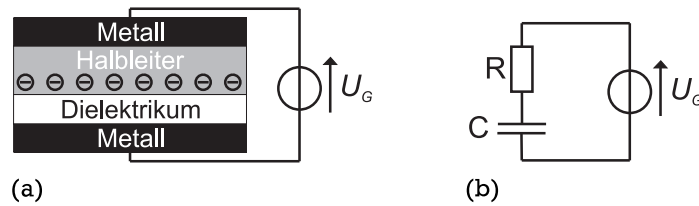


Abbildung 2.5: Darstellungen zur Veranschaulichung des Feldeffekts. In Abbildung (a) ist schematischer der Aufbau einer MIS-Diode gezeigt. Bei der MIS-Diode handelt es sich um einen Plattenkondensator, dessen Volumen mit einer Doppelschicht aus einem Halbleiter und einem Isolator gefüllt ist. Die angelegte Spannung wird vorgehend auf den Abschnitt 2.3.2 als Gatespannung U_G bezeichnet. In Abbildung (b) ist das Ersatzschaltbild der MIS-Diode gezeigt.

Aufgrund der möglichen Ausbildung eines Grenzflächendipols kann das Mott-Schottky-Modell für die Beschreibung der Metall-Organik-Grenzfläche lediglich zur Abschätzung der realen Verhältnisse dienen. Für eine exakte Beschreibung der Injektionsbarrieren ist die Analyse der Kontaktbildung zwischen den beteiligten Materialien notwendig.

2.3 Der organische Feldeffekttransistor

In diesem Kapitel wird die Funktionsweise organischer Feldeffekttransistoren (OFETs) erläutert. Als Ausgangspunkt wird die Ladungsträgerakkumulation durch den Feldeffekt diskutiert. Die Funktionsweise des Transistors wird für den Fall des ambipolaren Bauteilverhaltens eingeführt.

2.3.1 Der Feldeffekt

Ein Bauteil, das mit organischen Halbleitern realisiert werden kann und hier zur Veranschaulichung des Feldeffekts herangezogen wird, ist die MIS-Diode (*engl.: Metal Insulator Semiconductor*, Metall Isolator Halbleiter). Der Aufbau einer solchen Diode ist in Abbildung 2.5a gezeigt. Bei der MIS-Diode handelt es sich um einen Plattenkondensator, dessen Volumen zwischen den Metallplatten mit einer Schichtfolge aus einem Halbleiter und einem Isolator gefüllt ist. Wird zwischen den beiden Kondensatorplatten eine Gleichspannung U_G angelegt, bildet sich ein Feld zwischen den Platten aus. Ladungsträgern, die aus der Metallelektrode in den Halbleiter injiziert oder thermisch im Halbleiter erzeugt werden, werden in dem elektrischen Feld durch das Halbleitervolumen transportiert und akkumulieren an der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche. Dieser Effekt wird als Feldeffekt bezeichnet [39]. Durch die Akkumulation wird das elektrische Feld im Halbleiter kompensiert.

Prinzipiell kann das Vorzeichen der akkumulierten Ladung durch die angelegte Spannung U_G gesteuert werden: Wird eine positive Spannung angelegt, werden an der Grenzfläche Elektronen akkumuliert, bei einer negativen Spannung Löcher. Während im thermodynamischen Gleichgewicht das Verhalten der MIS-Diode somit ambipolar ist, können die Zeitkonstanten für die Akkumulation der einen oder anderen Ladungsträgersorte sehr unterschiedlich sein. Die Zeitkonstante τ für das Ausbilden der Akkumulationsschicht kann anhand des in Abbildung 2.5b gezeigten Ersatzschaltbildes mit Gleichung 2.12 beschrieben werden [40].

$$\tau = R \cdot C \quad (2.12)$$

In Gleichung 2.12 ist C die Kapazität zwischen der Akkumulationsschicht im Halbleiter und der metallischen Gegenelektrode über das Dielektrikum. R ist der Widerstand für den Ladungstransport in die Akkumulationsschicht, der sich im Fall der MIS-Diode aus mehreren Widerständen in Reihe zusammensetzen kann. Entscheidend für die Unterschiede bei der Akkumulation von Elektronen bzw. Löchern ist der Beitrag der Ladungsträgerinjektion an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche R_{inj} und des Transports durch den Halbleiter an die Grenzfläche R_{tran} . Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben ist, wird R_{inj} von den energetischen Verhältnissen an der injizierenden Grenzfläche bestimmt, die im Allgemeinen unterschiedlich für Elektronen und Löcher sind. R_{tran} wird von den Transportverhältnissen bestimmt, die unterschiedlich für Elektronen und Löcher sein können. Die unterschiedlichen Einflussfaktoren zeigen, dass durch stark unausgeglichene Verhältnisse für Elektronen und Löcher die Akkumulation einer Ladungsträgersorte zeitlich bevorzugt sein kann.

2.3.2 Funktionsweise ambipolarer Feldeffekttransistoren

Der organische Feldeffekttransistor ist ein Dünnschichtbauteil, in dem der Ladungstransport in der Akkumulationsschicht eines organischen Halbleiters stattfindet. Wie in der MIS-Diode wird die Dichte der akkumulierten Ladung über die Gatespannung U_G (*engl.: Gate*, Gatter) gesteuert. Im Gegensatz zur MIS-Diode ist im OFET die Gegenelektrode in zwei durch den Transistorkanal getrennte Elektroden aufgeteilt, zwischen denen der Stromfluss stattfindet (siehe Abbildung 2.6). In den hier diskutierten Bauteilen entspricht das Potential der Sourceelektrode (*engl.: Source*, Quelle) dem Erdpotential, während das Potential der Drainelektrode (*engl.: Drain*, Abfluss) über die Drainspannung U_D variiert werden kann. Für ambipolare Bauteile ist, wie im weiteren Verlauf dieses Kapitels gezeigt wird, die Bezeichnung der Source- und Drainelektrode irreführend, da sie suggeriert, dass aus der Sourceelektrode Ladungsträger injiziert werden, während die Ladungsträger in die Drainelektrode abfließen. Im ambipolaren Regime werden jedoch aus beiden Elektroden Ladungsträger injiziert. Nichtsdestotrotz wird hier in Analogie zu den unipolaren OFETs die Bezeichnung von Source und Drain beibehalten. Grundsätzlich gilt, dass in der Elektronenakkumulation ($U_G > 0\text{V}$) Elektronen aus der geerdeten Sourceelektrode injiziert werden, während im Bereich der Löcherakkumulation ($U_G < 0\text{V}$) die Elektronen aus dem Drainkontakt in den Transistorkanal injiziert werden. Die Löcher werden, wenn die Injektion möglich ist, von dem jeweils anderen Kontakt injiziert.

Die Funktionsweise ambipolarer OFETs wird im Folgenden nach dem Modell von Schmechel et al. am Beispiel positiver Gatespannungen diskutiert [9]. Für negative Spannungen ist die Beschreibung identisch, wobei die Parameter für den Elektronen- und Löchertransport vertauscht werden müssen. In dem Modell wird von einem eindimensionalen Netzwerk aus Kondensatoren und Widerständen ausgegangen, wie es in Abbildung 2.6 gezeigt ist. Der Einfluss von Widerständen auf die Injektion der Ladungsträger in die Akkumulationsschicht wird vernachlässigt. Die Beweglichkeit der Ladungsträger wird als konstant angenommen.

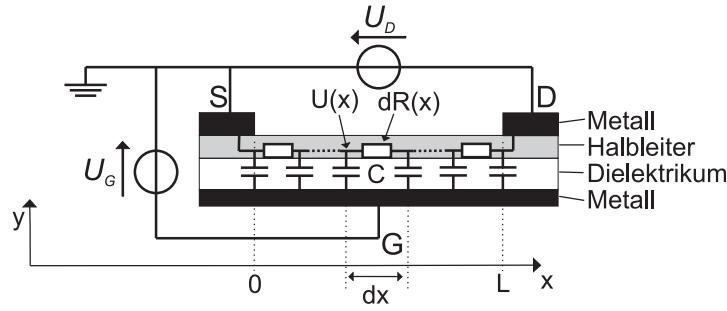


Abbildung 2.6: Ersatzschaltbild eines OFETs. Zur Beschreibung des Transistors wird ein Netzwerk aus Kondensatoren und Widerständen im Transistorkanal angenommen [9].

Der differentielle Widerstand $dR(x)$ ist über die Dichte von Elektronen $n(x)$ und Löchern $p(x)$ in dem Intervall dx gegeben:

$$dR(x) = \frac{dx}{e_0 W (\mu_e n(x) + \mu_h p(x))} \quad (2.13)$$

W ist die Breite des Transistorkanals. Die Summe der Elektronen- und Löcherdichte am Ort x entspricht der Gesamtladungsdichte $\rho(x)$, die durch das Potential $U(x)$ relativ zum Gatepotential U_G und die Flächenkapazität des Transistors C gegeben ist.

$$\rho(x) = C \cdot (U(x) - U_G) \quad (2.14)$$

In Gleichung 2.14 wird angenommen, dass die Ladungsdichte an der Position x nur durch das Gatepotential bestimmt wird. Der Einfluss von elektrischen Feldern parallel zum Transistorkanal wird vernachlässigt ($F_y \gg F_x$). Diese Annahme ist als „gradual channel approximation“ bekannt und ist für Bauteile, in denen das Gatedielektrikum deutlich dünner als die Kanallänge ist, gut erfüllt [27]. Das Potential an der Stelle x kann im Rahmen dieser Näherung mit Hilfe eines Spannungsteilers berechnet werden, wenn das Potential an der Stelle f , $f > x$ bekannt ist.

$$U(x) = U(f) \frac{R(x)}{R(f)} \quad (2.15)$$

Der Kanalwiderstand von Null bis zur Position x ist durch Gleichung 2.16 gegeben.

$$R(x) = \int_0^x \frac{dz}{e_0 W (\mu_e n(z) + \mu_h p(z))} \quad (2.16)$$

Zur Berechnung der ortsabhängigen Flächenladungsdichte $\rho(x)$ setzt man Gleichung 2.16 in Gleichung 2.15 und diese wiederum in Gleichung 2.14 ein und differenziert den Ausdruck nach dem Ort. Man erhält Gleichung 2.17.

$$\frac{d\rho(x)}{dx} = \frac{CU(f)}{R(f)} \cdot \frac{1}{e_0 W (\mu_e n(x) + \mu_h p(x))} \quad (2.17)$$

Gleichung 2.17 kann nicht ohne weitere Einschränkungen gelöst werden, da sowohl die Elektronendichte $n(x)$ als auch die Löcherdichte $p(x)$ am Ort x unbekannt sind. Zur Lösung muss die Verteilung einer Ladungsträgerdichte bekannt sein oder ein festes Verhältnis zwischen den Dichten beider Ladungsträgersorten bestehen. Der physikalische Grund für die Unterbestimmtheit der Differentialgleichung liegt darin, dass durch die Ladungsdichte nicht die Ladungsträgerdichte eindeutig bestimmt ist. Da der Widerstand in der Akkumulationsschicht sowohl durch die Löcher- als auch die Elektronendichte beeinflusst wird, kann von der Ladungsdichte nicht auf den Widerstand geschlossen werden.

Zur Lösung dieses Problems wird angenommen, dass Elektronen und Löcher nicht gleichzeitig an einem Ort vorliegen können. Konsequenzen dieser Vereinfachung werden in Abschnitt 2.3.3 diskutiert. Grundsätzlich bedeutet diese Einschränkung, dass die Bereiche der Elektronenleitung und der Löcherleitung im Transistorkanal durch eine infinitesimal schmale Rekombinationszone räumlich voneinander getrennt sind. Die Annahme stellt eine starke Vereinfachung der tatsächlichen Vorgänge im Bereich der Ladungsträgerrekombination dar. Zur korrekten Beschreibung müsste ein Durchdringen der Ladungsträger im Bereich der Rekombinationszone erlaubt sein und eine Ladungsträgerrekombination nach dem Langevin-Mechanismus angenommen werden.

Eine analytische Beschreibung der Rekombinationszone wurde von Kemerink et al. nach einem Driftmodell vorgenommen [41]. In Übereinstimmung mit einer numerischen Drift-Diffusions-Rechnung konnte die Breite der Rekombinationszone zu 15 nm bis 200 nm bestimmt werden. Charrier et al. [42] konnten durch den Vergleich eines numerischen Drift-Diffusions-Modells zu Potentialmessungen aus dem Bereich der Rekombinationszone die Breite der Rekombinationszone zu 500 nm abschätzen. In den typischen OLEFETs beträgt die Breite des Transistorkanals 50 μm bis 100 μm . Der Transistorkanal ist also um mehrere Größenordnungen länger als die Breite der Rekombinationszone. Bezogen auf die gesamte Kanallänge kann in erster Näherung der schmale Bereich, in dem beide Ladungsträger nebeneinander vorliegen, als infinitesimal schmal angenommen werden. Ein dominierender Einfluss der Rekombinationszone auf die elektrischen Kenngrößen des Bauteils ist aufgrund der geometrischen Abmessungen unwahrscheinlich. Für die Lösung von Gleichung 2.17 ist somit die Annahme von unendlich starker Ladungsträgerrekombination zulässig.

Nach Gleichung 2.14 hängt das Vorzeichen der akkumulierten Ladung vom lokalen Potential $U(x)$ ab. Für $U(x) < U_G$ werden Elektronen akkumuliert, für $U(x) > U_G$ Löcher. Die gleichzeitige Akkumulation beider Ladungsträger an unterschiedlichen Orten im Kanal kann für $U_D > U_G$ stattfinden, da das Potential im Kanal zwischen $U_S = 0\text{V}$ und U_D variiert und für einen Vorzeichenwechsel der Ladungsträgerdichte im Kanal die Potentialdifferenz $U(x) - U_G$ das Vorzeichen wechseln muss. An dem Punkt, an dem $U(x) = U_G$ gilt, befindet sich der Übergangspunkt vom elektronendominierten in den löcherdominierten Bereich und damit die Rekombinationszone der Ladungsträger. Wie schematisch in Abbildung 2.7 gezeigt ist, wird im Folgenden der Abstand der Rekombinationszone zur Sourceelektrode mit x_0 bezeichnet. Die Lösung von Gleichung 2.17 soll hier für den elektronendominierten Bereich ($x < x_0, U(x) < U_G$) des ambipolaren Regimes demonstriert werden. Die Berechnungen für den löcherdominierten Bereich und das unipolare Regime sind in Anhang A ausführlich dargestellt.

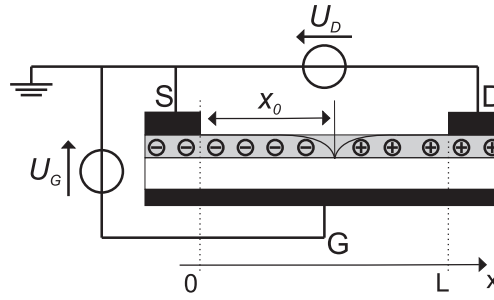


Abbildung 2.7: Skizze des Transistorkanals im ambipolaren Regime. In diesem Transportbereich wird der Strom im Transistor sowohl durch Elektronen als auch durch Löcher transportiert. Die Position der Rekombinationszone wird von der Sourceelektrode gemessen und ist durch die Größe x_0 gegeben.

Für den hier betrachteten Bereich vereinfacht sich Gleichung 2.17 durch die Bedingungen $p(x) = 0$, $\rho(x) = -e_0 n(x)$ und $U(f = x_0) = U_G$ und kann dadurch gelöst werden. Mit der Randbedingung $\rho(0) = -CU_G$ erhält man für die Flächenladungsdichte folgenden Ausdruck:

$$\rho(x) = -\sqrt{C^2 U_G^2 - \frac{C U_G}{R_e} \cdot \frac{2x}{W \mu_e}} \quad (2.18)$$

Der Widerstand R_e , der den Gesamtwiderstand des elektronendominierten Bereichs beschreibt, kann über die Randbedingung $\rho(x_0) = 0$ bestimmt werden. Wie in Anhang A dargestellt, kann über ähnliche Randbedingungen auch der Widerstand für den löcherdominierten Bereich R_h und den unipolaren Transistorkanal R_{uni} berechnet werden. Für die Widerstände erhält man folgende Ausdrücke:

$$R_e = \frac{2x_0}{W \mu_e C U_G} \quad \text{und} \quad R_h = \frac{2(L - x_0)}{W \mu_h C (U_D - U_G)} \quad \text{für } U_D > U_G \quad (2.19)$$

$$R_{uni} = \frac{2L}{W \mu_e C (U_D - 2U_G)} \quad \text{für } U_D \leq U_G \quad (2.20)$$

Aus den Widerständen in Gleichung 2.19 und 2.20 können nach dem ohmschen Gesetz die Strom-Spannungs-Charakteristika der verschiedenen Transportbereiche berechnet werden. Für den unipolaren Bereich gilt, dass die angelegte Drainspannung U_D über den Widerstand R_{uni} abfallen muss. Der Drainstrom I_D entspricht somit $I_D = U_D / R_{uni}$. Für den ambipolaren Bereich ergeben sich zwei Bedingungen: Über den elektronendominierten Bereich muss U_G ($I_D = U_G / R_e$) und über den löcherdominierten Bereich die Spannungsdifferenz $U_D - U_G$ ($I_D = (U_D - U_G) / R_h$) abfallen. Durch die beiden Bedingungen kann die Unbekannte x_0 in Gleichung 2.19 eliminiert werden. Man erhält folgenden Zusammenhang für die Strom-Spannungs-Charakteristik:

$$I_D = \frac{WC}{2L} \begin{cases} \mu_e (2U_G - U_D) U_D & \text{für } U_D \leq U_G \\ \mu_e U_G^2 + \mu_h (U_D - U_G)^2 & \text{für } U_D > U_G \end{cases} \quad (2.21)$$

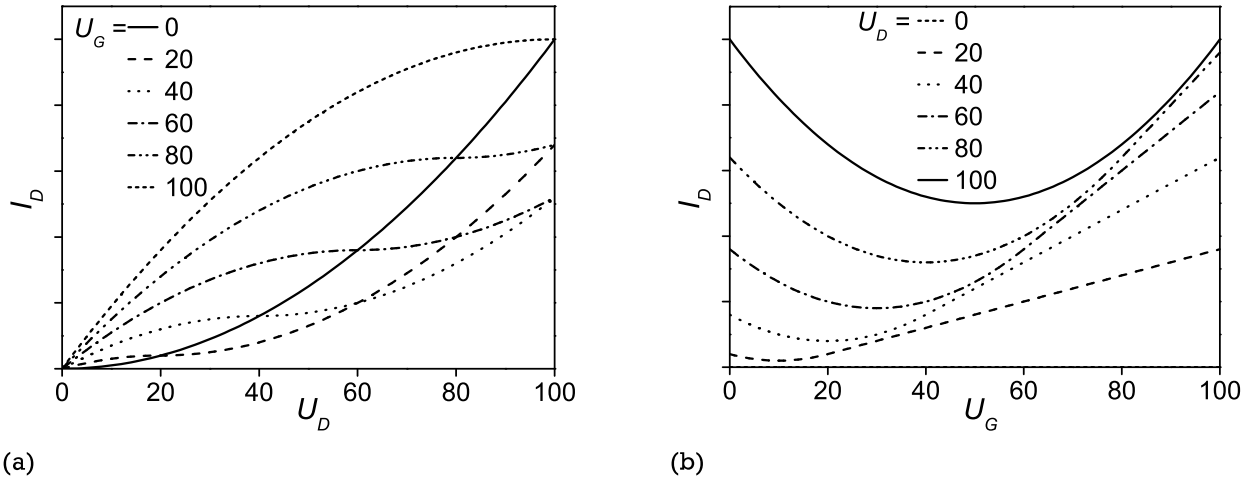


Abbildung 2.8: Berechnete Kennlinien eines idealen ambipolaren Transistors. Gezeigt ist (a) das Ausgangskennlinienfeld und (b) Transferkennlinienfeld. Die Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern sind als gleich angenommen.

Gleichung 2.21 ähnelt der klassischen Shockley-Gleichung für anorganische Feldeffekttransistoren [27] mit dem Unterschied, dass der Strom für $U_D > U_G$ bei steigender Drainspannung nicht sättigt, sondern aufgrund der Löcherleitung im Transistorkanal quadratisch ansteigt. Dies wird durch den Term $\mu_h (U_D - U_G)^2$ berücksichtigt, der nur von der Löcherbeweglichkeit μ_h und den angelegten Spannungen abhängt.

Die Ausgangskennlinienschar nach Gleichung 2.21 ist in Abbildung 2.8a für ein Bauteil mit gleichen Beweglichkeiten für Elektronen und Löcher grafisch dargestellt. Anhand der Kennlinien ist der ambipolare Charakter des Transistors erkennbar. Betrachtet man beispielsweise die Kennlinie für $U_G = 40\text{V}$, so würde im unipolaren Bauteil der Strom für $U_D > U_G$ sättigen. In der hier gezeigten Kennlinie steigt der Strom jedoch weiter an, was auf die Injektion und den Transport der Löcher hindeutet. In Abbildung 2.8b ist das entsprechende Transferkennlinienfeld gezeigt. Bei $U_G = 0\text{V}$ und $U_D > 0\text{V}$ fließt in dem Transistor ein unipolarer Lochstrom, der stark von der Drainspannung abhängt. Mit steigender Gatespannung nimmt gemäß Gleichung 2.21 der Einfluss des Löcherstroms ab und der des Elektronenstroms zu, während der Gesamtstrom abnimmt. Nach dem Durchlaufen des Stromminimums zeigt die erneute Zunahme des Stroms den Anstieg des Elektronenstroms mit zunehmender Gatespannung. Für $U_G \geq U_D$ befindet sich das Bauteil schließlich im linearen Regime der Elektronenleitung.

Zur besseren Beschreibung realer Bauteile wird Gleichung 2.21 um Schwellspannungen für die Elektronen- ($U_{th,e}$) und Löcherakkumulation ($U_{th,h}$) erweitert. Grundsätzlich entspricht die Schwellspannung der Gatespannung, ab der bewegliche Ladungsträger an der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche akkumuliert werden. Der Ursprung der Schwellspannung in OFETs ist vielfältig. Ein Grund für das Auftreten der Schwellspannungen ist die hier verwendete Annahme einer konstanten Feldeffektbeweglichkeit, die unabhängig von der akkumulierten Ladungsträgerdichte ist [43]. Die Schwellspannung berücksichtigt die Akkumulation von Ladung in den Ausläufern der Zustandsdichteverteilung, die im Vergleich zu den Ladungsträgern auf Zuständen in der Mitte der DOS unbeweglich sind und somit nur eingeschränkt zum Stromtransport beitragen. Darüber

hinaus können die Schwellspannungen durch Fallenzustände für die akkumulierten oder die komplementären Ladungsträger [44] entstehen: Liegen an der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche Fallenzustände für die akkumulierte Ladungsträgersorte vor, kann das zeitabhängige Einfangen der Ladungsträger während des Transistorbetriebs zu einer Schwellspannungsverschiebung führen [5]. Prinzipiell sollte jedoch beachtet werden, dass Fallenzustände nicht grundsätzlich zu einer Schwellspannung führen, sondern je nach energetischer Lage der Ladungsträgerfalle in der DOS die Schwellspannung oder die Beweglichkeit beeinflusst wird [45]. Durch das Einfangen komplementärer Ladungsträger wird hingegen die Anwesenheit überschüssiger Ladung im Kanal möglich und die Schwellspannung berücksichtigt die akkumulierte Kompensationsladung. Das zeitliche stabile Einfangen von komplementärer Ladung kann zu einer erheblichen Verschiebung der Schwellspannung bis zur Invertierung der Transistorpolarität führen [46].

Führt man in Gleichung 2.21 Schwellspannungen ein, ist es sinnvoll deren Definitionsbereich auf $U_{th,h} \leq U_{th,e}$ einzuschränken. Der Grund hierfür ist, dass bei Verletzung dieser Bedingung trotz Kurzschluss aller Kontakte ($U_G = U_D = 0\text{V}$) die Akkumulation beider Ladungsträgersorten im Kanal und damit Lichtemission möglich wäre, wenn der Halbleiter entsprechende elektronische Eigenschaften besitzt. Demnach könnte in einem geschlossenen System Licht erzeugt werden, ohne dass Energie verbraucht würde. Dieses Verhalten widerspricht jedoch dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik, nach dem nur die Umwandlung, nicht jedoch die Erzeugung von Energie möglich ist. Durch das Einführen der Schwellspannungen in Gleichung 2.21 müssen weitere Fälle unterschieden werden:

- | | |
|---|--|
| (1) Keine Akkumulation: | $U_G \leq U_{th,e}$ und $U_G - U_{th,h} \geq U_D$ |
| (2) Unipolare Elektronenleitung, Linearbereich: | $0 \leq U_D < U_G - U_{th,e}$ |
| (3) Unipolare Elektronenleitung, Sättigungsbereich: | $0 < U_G - U_{th,e} < U_D < U_G - U_{th,h}$ |
| (4) Ambipolarer Bereich: | $U_{th,e} \leq U_G \leq U_D + U_{th,h}$ |
| (5) Unipolare Löcherleitung, Sättigungsbereich: | $U_G < U_{th,e}$ und $0 < U_G - U_{th,h} \leq U_D$ |
| (6) Unipolare Löcherleitung, Linearbereich | $U_G - U_{th,h} \leq 0 < U_D$ |

Im Vergleich zu Gleichung 2.21 sind Bereiche hinzugekommen, in denen (1) keine Akkumulation beweglicher Ladungsträger trotz angelegter Spannung möglich ist, (3) der n-Kanal-Transistor in Sättigung betrieben wird und (5) unipolare Löcherleitung stattfindet. Der letzte Fall tritt auch in Gleichung 2.21 auf, jedoch muss er nicht explizit definiert werden, da er nur bei $U_G = 0\text{V}$ eintritt. Zusätzlich kann noch der Linearbereich für die Löcherleitung definiert werden (6), der jedoch nur für negative Gatespannungen bzw. positive Schwellspannungen für die Löcherakkumulation auftritt. Die Abhängigkeit des Drainstroms von den angelegten Spannungen eines ambipolaren Transistors mit Schwellspannungen ist in Gleichung 2.22 dargestellt.

$$I_D = \frac{WC}{2L} \begin{cases} 0 & (1) \\ \mu_e (2(U_G - U_{th,e}) - U_D) U_D & (2) \\ \mu_e (U_G - U_{th,e})^2 & (3) \\ \mu_e (U_G - U_{th,e})^2 + \mu_h (U_D - (U_G - U_{th,h}))^2 & (4) \\ \mu_h (U_D - (U_G - U_{th,h}))^2 & (5) \\ \mu_h (2(U_D - (U_G - U_{th,h})) - U_D) U_D & (6) \end{cases} \quad (2.22)$$

Aus Gleichung 2.22 kann die spannungsabhängige Position der Rekombinationszone x_0 bestimmt werden: Im ambipolaren Bereich fließt durch das gesamte Bauteil der gleiche Strom. Der Strom in Zeile (4) von Gleichung 2.22 muss also gleich dem Strom sein, der durch den elektronendominierten Bereich fließt. Der Strom im elektronendominierten Bereich entspricht dem Strom eines gesättigten n-Typ-Transistors mit der Kanallänge x_0 . Setzt man die Ströme gleich, erhält man folgenden Zusammenhang für die Position der Rekombinationszone:

$$\frac{x_0}{L} = \frac{(U_G - U_{th,e})^2}{(U_G - U_{th,e})^2 + \frac{\mu_h}{\mu_e} (U_D - (U_G - U_{th,h}))^2} \quad (2.23)$$

Der Einfluss der Beweglichkeit und der Schwellspannung auf das Bauteilverhalten wird im Folgenden an einer Transferkennlinie im ambipolaren Bereich ($U_G \leq U_D$) diskutiert, wobei sowohl die Abhängigkeit des Drainstroms als auch der Position der Rekombinationszone betrachtet werden. In Abbildung 2.9a ist dargestellt, wie sich die Beweglichkeiten der Ladungsträger auf das Bauteilverhalten äußern. Für gleiche Beweglichkeiten beschreibt die Strom-Spannungs-Charakteristik eine Parabel, die symmetrisch zu ihrem Minimum verläuft. Die entsprechende $x_0(U_G)$ -Charakteristik zeigt, dass sich die Rekombinationszone bei $U_G = 0$ an der Sourceelektrode befindet. Das Auftreten der Rekombinationszone zeigt das Einsetzen der Elektroneninjektion an der Sourceelektrode in den löcherdominierten Transistorkanal an. Mit steigender Gatespannung wandert die Rekombinationszone durch den Kanal. Am Minimum des Drainstroms ($U_G = U_D/2$) befindet sich die Rekombinationszone in der Mitte des Transistorkanals, d. h. in dem Bereich zwischen der Sourceelektrode und x_0 wird der Strom durch Elektronen getragen, während zwischen x_0 und der Drainelektrode Löcher dominieren. Bei $U_G = U_D$ erreicht die Rekombinationszone die Drainelektrode, was bedeutet, dass der Kanal vollständig die Polarität von Löcher- auf Elektronenleitung geändert hat. Nimmt die Elektronenbeweglichkeit im Vergleich zur Löcherbeweglichkeit ab, ändert sich die Form der Strom-Spannungs-Charakteristik dahingehend, dass der Strom im elektronendominierten Bereich der Charakteristik bei hohen Gatespannungen gegenüber dem Löcherstrom bei niedrigen Gatespannungen abnimmt. Bei sehr unausgebalancierten Beweglichkeiten erscheint die Strom-Spannungs-Charakteristik unipolar. Betrachtet man die $x_0(U_G)$ -Charakteristik in Abbildung 2.9a zeigt sich, dass der spannungsabhängige Verlauf der Rekombinationszone durch die unausgebalancierten Beweglichkeiten asymmetrisch verzerrt wird und für $\mu_e < \mu_h$ die Rekombinationszone über ein größeres Gatespannungsfenster nahe der Sourceelektrode lokalisiert ist. Unabhängig von

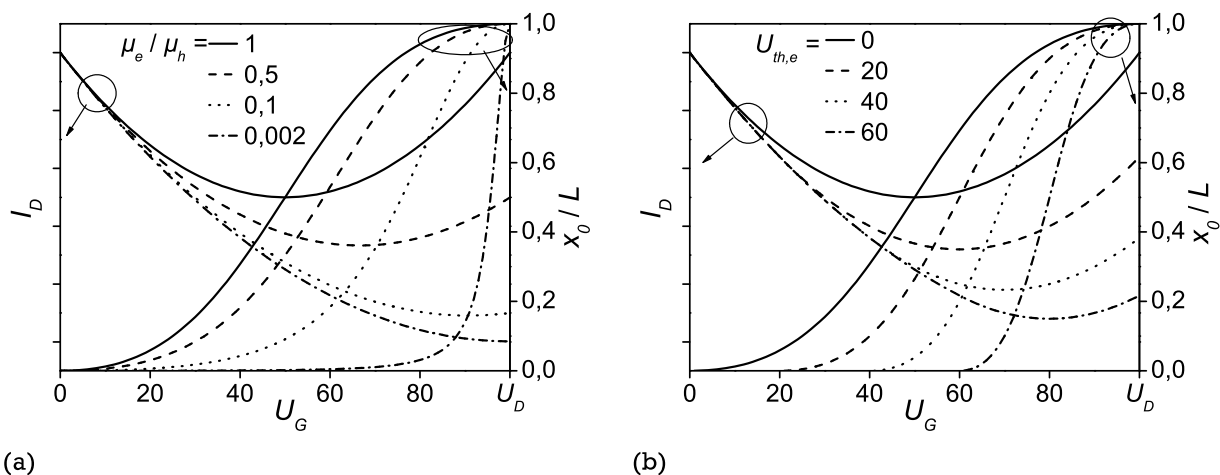


Abbildung 2.9: Einfluss der Beweglichkeit und der Schwellspannung auf die Transferkennlinie. In Abbildung (a) ist der Einfluss der Elektronenbeweglichkeit und in (b) der Schwellspannung für die Elektronenakkumulation auf die Transfercharakteristik und die spannungsabhängige Position der Rekombinationszone gezeigt ($U_{th,h} = 0$ V).

der Beweglichkeit befindet sich die Rekombinationszone bei $U_G = 0$ V an der Sourceelektrode und bei $U_G = U_D$ an der Drainelektrode. Somit ändert sich auch für sehr unausgeglichene Beweglichkeiten die Polarität des Transistorkanals in dem diskutierten Spannungsintervall. Ändert sich im Gegensatz hierzu die Schwellspannung $U_{th,e}$, wie in Abbildung 2.9b gezeigt, verschiebt sich die Gatespannung, bei der die Elektronenakkumulation im Transistorkanal einsetzt. Da der löcherdominierte Bereich durch $U_{th,e}$ nicht beeinflusst wird, erreicht die Rekombinationszone bei $U_G = U_D$ die Drainelektrode, weil bei diesen Spannungsverhältnissen die Löcherleitung aussetzt. Folglich wird durch die Zunahme der Schwellspannung das ambipolare Regime schmäler. Die entsprechende Strom-Spannungs-Charakteristik zeigt ähnlich zu Abbildung 2.9a eine Abnahme des Stroms bei hohen Gatespannungen.

Das vorgestellte Modell ist das am häufigsten verwendete Modell für die Charakterisierung von OFETs [47], wobei die Schwellspannung und die Beweglichkeit für die Bauteilbeschreibung und den Vergleich verschiedener Bauteile herangezogen werden. Die experimentelle Relevanz des Modells für ambipolare OFETs wurde von Schmechel et al. [9] und Zaumseil et al. [12] verifiziert.

2.3.3 Potentialverteilung in der Rekombinationszone

Im Abschnitt 2.3.2 wurde diskutiert, dass typischerweise zur Beschreibung realer Bauteile Schwellspannungen für die Elektronen und Löcherakkumulation berücksichtigt werden. Grundsätzlich beschreiben die Schwellspannungen die Akkumulation unbeweglicher Ladungsträger. Im unipolaren Kanalbereich nimmt man an, dass die Schwellspannung ortsunabhängig und damit konstant ist. Im ambipolaren Transistorregime wird der Transistorkanal als zwei komplementäre Transistoren im Sättigungsregime beschrieben, deren Kanallängen durch x_0 bzw. $L - x_0$ gegeben sind. Im n- bzw. p-dominierten Kanalbereich werden die jeweiligen Schwellspannungen als konstant angenommen und der Übergang zwischen den beiden Kanalbereichen ist aufgrund der Annahme einer unendlich

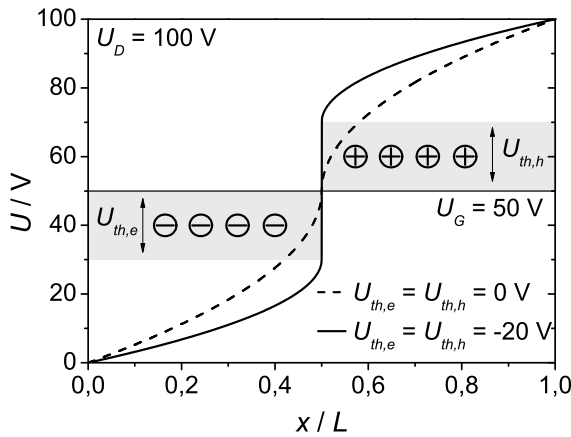


Abbildung 2.10: Potentialverlauf entlang des Transistorkanals im ambipolaren Transportregime, der sich nach den Annahmen des Transistormodells aus Abschnitt 2.3.2 ergibt. Der Potentialverlauf wurde nach Gleichung 2.25 berechnet, die Rekombinationszone befindet sich an der Position $x/L = 0,5$. Die grau hinterlegten Bereiche verdeutlichen den Einfluss der Schwellspannungen auf die Kurve für $U_{th,h} = -20\text{ V}$ und $U_{th,e} = 20\text{ V}$

hohen Rekombinationswahrscheinlichkeit infinitesimal schmal. Um die Potentialverteilung entlang des Transistorkanals im Rahmen dieser Annahmen theoretisch zu beschreiben, kann von Gleichung 2.24 ausgegangen werden.

$$-\frac{d}{dx} \left(C(U(x) - (U_G - U_{th})) \cdot \mu \cdot \frac{dU(x)}{dx} \right) = 0 \quad (2.24)$$

Die Gleichung beschreibt den Driftstrom in Abhängigkeit der beweglichen, akkumulierten Ladungsdichte $C(U(x) - (U_G - U_{th}))$, der Beweglichkeit μ und des elektrischen Felds $(-dU(x)/dx)$. Im stationären Gleichgewicht ist die Änderung des Stroms entlang des Kanals null. Zur Lösung von Gleichung 2.24 benötigt man zwei Randbedingungen. Betrachtet man das ambipolare Transportregime für den Bereich positiver Drain- und Gatespannungen ergeben sich für den elektronendominierten Kanalbereich ($x < x_0$) die Randbedingungen $U(0) = U_S = 0\text{ V}$ und $U(x_0) = U_G - U_{th,e}$. Gemäß dieser Randbedingung verarmt der Kanal an der Rekombinationszone an beweglichen Elektronen und das Potential wird durch die unbeweglichen Elektronen bzw. die Schwellspannung der Elektronenakkumulation beschrieben. Analog erhält man für den löcherdominierten Bereich ($x \geq x_0$) die Randbedingungen $U(x_0) = U_G - U_{th,h}$ und $U(L) = U_D$. Löst man Gleichung 2.24 mit diesen Randbedingungen, erhält man für den Potentialverlauf im ambipolaren Transportregime Gleichung 2.25.

$$U(x) = \begin{cases} (U_G - U_{th,e}) - \sqrt{(U_G - U_{th,e})^2 - \frac{x}{x_0}(U_G - U_{th,e})^2} & \text{für } x < x_0 \\ (U_G - U_{th,h}) + \sqrt{(U_D - (U_G - U_{th,h}))^2 - \frac{L-x}{L-x_0}(U_D - (U_G - U_{th,h}))^2} & \text{für } x > x_0 \end{cases} \quad (2.25)$$

In Abbildung 2.10 ist der Potentialverlauf nach Gleichung 2.25 für unterschiedliche Schwellspannungen gezeigt. Die Spannungen sind für die Auftragung so gewählt, dass sich die Rekombinationszone an der Position $x/L = 0,5$ befindet. Der Potentialverlauf für $U_{th,h} = U_{th,e} = 0\text{ V}$ ist kontinuierlich über den gesamten Transistorkanal. An der Position der Rekombinationszone wird die Steigung im Potential und damit das elektrische Feld unendlich. Dieses Verhalten ist auf die

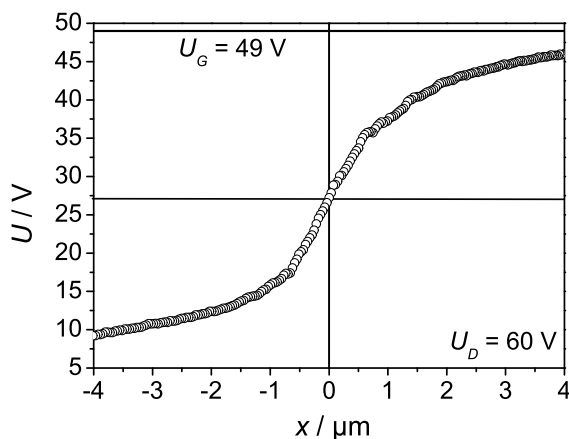


Abbildung 2.11: Potentialverlauf im Bereich der Rekombinationszone eines ditetracenbasierten OLEFETs. Das Potential wurde mit Hilfe der Kelvin Probe Force Microscopy bestimmt (vgl. Abschnitt 3.4). Die Messung zeigt nicht den gesamten Transistorkanal. Das Bauteil, an dem der Potentialverlauf gemessen wurde, ist ein ambipolarer OLEFET mit einer Doppellage aus SiO₂ und PVCH als Gatedielektrikum, Ditetracen als Halbleiter und Calcium bzw. Gold für die Elektronen- bzw. Löcherinjektion. Die Details zum Transistoraufbau und dem Bauteilverhalten werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit in den Abschnitten 3 und 5 beschrieben.

Annahme der unendlichen Rekombinationswahrscheinlichkeit zurückzuführen, wegen der die beweglichen Ladungsträger in der Rekombinationszone verschwinden. Um den Stromfluss über den verarmten Bereich zu gewährleisten, divergiert in diesem Modell das elektrische Feld.

Sobald die Schwellspannungen ungleich null sind, kommt es in der Rekombinationszone zu einem Potentialsprung um den Betrag $U_{th,e} - U_{th,h}$, wie in Abbildung 2.10 für den Fall $U_{th,e} = -U_{th,h} = 20\text{V}$ dargestellt ist. Der Ursprung dieses Dipols ist die Annahme konstanter Schwellspannungen in den unipolaren Kanalbereichen bis an die Rekombinationszone: Die Schwellspannung berücksichtigt die Akkumulation von unbeweglichen Ladungsträgern. Im elektronendominierten Kanalbereich wird somit eine konstante, unbewegliche Elektronendichte berücksichtigt, während im löcherdominierten Bereich eine unbewegliche Löcherdichte vorliegt. In der theoretisch infinitesimal schmalen Rekombinationszone wechselt die dominierende Ladungsträgersorte von Löchern zu Elektronen und folglich auch das Vorzeichen der unbeweglichen Ladungsdichte. Da die bewegliche Ladungsträgerdichte in der Rekombinationszone verschwindet, sagt das Modell einen Potentialsprung um $U_{th,e} - U_{th,h}$ voraus.

In realen Bauteilen kommt es im Bereich der Rekombinationszone nicht zu einem Dipol, sondern das Potential ändert sich stetig. In Abbildung 2.11 ist der experimentell bestimmte Potentialverlauf im Bereich der Rekombinationszone gezeigt. Berechnet man die Schwellspannungen aus der Transfercharakteristik dieses Bauteils, erhält man für die Elektronenakkumulation einen Wert von $U_{th,e} = 41,3\text{V}$ und für die Löcherakkumulation $U_{th,h} = -23,7\text{V}$. Abweichend zu den theoretischen Erwartungen verläuft das Potential in Abbildung 2.11 trotz der signifikanten Schwellspannungen stetig.

Der Grund für die Abweichung zwischen der theoretischen Erwartung und dem experimentellen Ergebnis ist die theoretische Annahme eines scharfen Übergangs zwischen dem elektronen- und dem löcherdominierten Bereich. Aufgrund dieser Vereinfachung wird die Durchmischung der Elektronen und Löcher im Bereich der Rekombinationszone vernachlässigt. Die Breite der Rekombinationszone beträgt typischerweise 200 nm [41] bis 500 nm [42], für den Fall stark anisotroper Transporteigenschaften, der hier jedoch nicht relevant ist, kann sie sich sogar über einige Mikrometer erstrecken [48]. Die Modellannahme der unendlich hohen Rekombinationswahrscheinlichkeit ist in der Rekombinationszone somit nicht zulässig. Vielmehr kommt es in diesem Bereich zu einer Durchmischung der Elektronen und Löcher und das Vorzeichen der Ladungsdichte än-

dert sich stetig. Wegen der Durchmischung der bei Ladungsträgersorten ist auch die Annahme der konstanten Schwellspannungen fraglich. Beim Übergang aus z. B. dem elektronen- in den löcherdominierten Kanalbereich ist mit einer kontinuierlichen Entleerung der Zustände zu rechnen, die durch die Schwellspannung $U_{th,e}$ als Fallenzustände definiert werden. Gleichzeitig werden stetig Fallenzustände durch Löcher besetzt, bis sich im unipolaren p-Typ-Bereich die vollständige Schwellspannung ausgebildet hat. Somit ist auch eine kontinuierliche Änderung der Schwellspannung im Bereich der Rekombinationszone zu erwarten.

Im Gegensatz zur Ladungsträgerdichte verschwindet die Gesamtladungsdichte beim Übergang aus dem elektronen- in den löcherdominierten Kanalbereich in der Rekombinationszone an dem Punkt, an dem die Elektronendichte gleich der Löcherdichte ist. Die Bedingung dafür, dass keine Ladung an der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche akkumuliert wird, ist, dass das Potential im Transistorkanal dem Potential der Gateelektrode entspricht ($U(x) = U_G$). Aus unipolaren OFETs ist bekannt, dass es zu einem zeitlich stabilen Aufladen des Gatedielektrikums kommen kann, durch das es zu einer permanenten Verschiebung der Gatespannung bzw. der Schwellspannungen für Elektronen und Löcher um ΔU_{th} kommen kann [46, 49]. Für ambipolare Bauteile wurde gezeigt, dass sich aufgrund einer stabilen Schwellspannungsverschiebung das Potential, bei dem sich die Rekombinationszone befindet, auf $U(x) = U_G + \Delta U_{th}$ verschiebt [42, 50]. Dieses Verhalten ist in dem Potentialverlauf in Abbildung 2.11 erkennbar: Obwohl das Potential und deshalb der Ort, an dem die Ladungsdichte verschwindet, nicht bekannt ist, ist zu erwarten, dass dieser Punkt im Bereich der maximalen Steigung des Potentials und damit um die Position $x = 0$ liegt [41, 42]. In diesem Bereich liegt das Oberflächenpotential des Transistorkanals jedoch ca. 20V unterhalb des Gatepotentials ($U_G = 49V$). Diese Verschiebung deutet auf das zeitlich stabile Einfangen von Elektronen im Gatedielektrikum hin.

Der Vergleich des theoretisch erwarteten und tatsächlich beobachteten Potentialprofils im Bereich der Rekombinationszone zeigt, dass die Modellannahmen, die üblicherweise für die Beschreibung ambipolarer OFETs herangezogen werden, im Bereich der Rekombinationszone nicht gültig sind. Theoretisch ist in der Rekombinationszone mit einem Potentialsprung um $U_{th,e} - U_{th,h}$ zu rechnen. Experimentell findet man jedoch einen kontinuierlichen Potentialverlauf, der auf die Durchmischung von Elektronen und Löchern im Bereich der Rekombinationszone schließen lässt. Trotz der gefundenen Abweichungen zwischen dem experimentellen Ergebnissen und theoretischen Modellannahmen, muss beachtet werden, dass sich die Rekombinationszone über einen Bereich erstreckt, der deutlich schmaler ist als die Länge des Transistorkanals. Ein dominierender Einfluss dieses Bereichs auf die elektrischen Eigenschaften des Bauteils ist deshalb nicht zu erwarten.

2.3.4 Lichtemission aus ambipolaren Feldeffekttransistoren

In ambipolaren OFETs rekombinieren Elektronen und Löcher im Transistorkanal. Erlaubt der verwendete Halbleiter den strahlenden Exzitonenzerfall, kann durch die Ladungsträgerrekombination Licht im Transistorkanal entstehen. Im Rahmen des Transistormodells, das in Abschnitt 2.3.2 vorgestellt wurde, können Konsequenzen für die zu erwartende Lichtintensität aus ambipolaren OLEFETs formuliert werden: Theoretisch ist Lichtemission nur im ambipolaren Transportregime

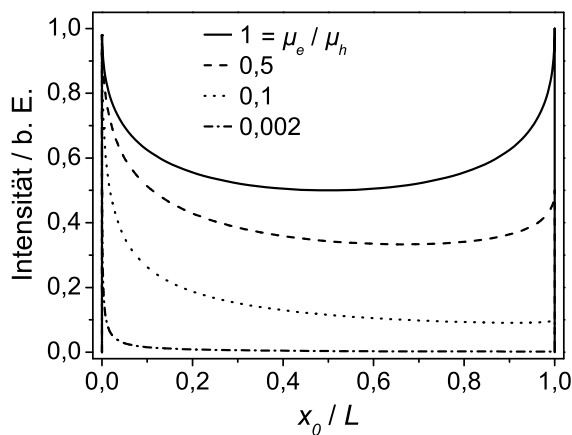


Abbildung 2.12: Lichtintensität von der Rekombinationszone in Abhängigkeit der Position der Rekombinationszone im Transistorkanal. Im Rahmen des verwendeten Modells wird die Rekombinationszone als infinitesimal schmal angenommen und die emittierte Intensität als proportional zum Drainstrom. Der Intensitätsverlauf ist für eine konstante Drainspannung und Variation der Gatespannung von 0V bis U_D (Transferkennlinie) berechnet.

möglich, d. h. nur wenn beide Ladungsträgersorten im Transistorkanal akkumuliert werden. In diesem Regime ist der Elektronenstrom gleich dem Löcherstrom in den jeweiligen Kanalregionen. Nach dem Modell ist demnach zu erwarten, dass alle Ladungsträger rekombinieren und die Lumineszenzintensität proportional zum Drainstrom ist. Abbildung 2.12 zeigt die Intensität als Funktion der Position der Rekombinationszone im Transistorkanal bei Variation der Gatespannung und konstanter Drainspannung (Transferkennlinie). In der Darstellung sind unterschiedliche Verhältnisse der Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern berücksichtigt. Für ausgeglichene Beweglichkeiten verläuft die Intensität symmetrisch zur Mitte des Kanals. Folglich ist die Intensität der Lichtemission aus der Rekombinationszone maximal, wenn sich die Rekombinationszone am Source- bzw. Drainkontakt befindet und minimal in der Mitte des Transistorkanals. Dieser Verlauf entsteht durch das Minimum des Drainstroms in der Transferkennlinie im ambipolaren Transportregime (vgl. Abbildung 2.9) und dem vergleichsweise hohen Drainstrom am Rand des ambipolaren Regimes. Wird die Elektronenbeweglichkeit bei konstanter Löcherbeweglichkeit reduziert, sinkt die Intensität der Lichtemission stärker ab, sobald sich die Rekombinationszone von der Sourceelektrode löst. Die Emission an der Sourceelektrode bleibt hingegen von der Elektronenbeweglichkeit unbeeinflusst. Für sehr unausgeglichene Beweglichkeiten ist die Emission in der Nähe der Drainelektrode relativ zur maximalen Intensität an der Sourceelektrode verschwindend gering. Folglich ist für stark unausgeglichene Beweglichkeiten eine eventuelle Bewegung der Rekombinationszone optisch nur schwer nachvollziehbar.

In realen OLEFETs wird die Lichtintensität von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Aufgrund der Spinstatistik der Elektronen werden bei der Ladungsträgerrekombination Triplett- und Singulettexzitonen im Verhältnis 3 : 1 erzeugt [15]. Der strahlende Zerfall von Triplettexzitonen ist verboten, da der Grundzustand ein Singulettzustand ist und beim optische Übergang der Gesamtspin erhalten bleiben muss. Aufgrund des Spinverbots haben die Triplettexzitonen eine hohe Lebensdauer. Die hohe Lebensdauer hat eine hohe Diffusionslänge der Exzitonen zur Folge, wodurch die Wahrscheinlichkeit steigt, dass das Exziton auf einen Materialdefekt trifft, an dem es die Energie nichtstrahlend abgeben kann. Analog können auch Singulettexzitonen nichtstrahlend ihre Energie an Materialdefekte abgeben [1], wodurch die Effizienz der Fluoreszenz reduziert wird. Beispiele für Materialdefekte können Grenzflächen oder Verunreinigungen im Material sein. Insbesondere die Metallkontakte stellen eine Senke für die Exzitonen dar, an denen sie die Energie nichtstrahlend abgeben können. Betrachtet man die Geometrie der OLEFETs, ist es jedoch unwahrscheinlich,

dass Exzitonen, die in der Mitte des Transistorkanals entstehen, über mehrere Mikrometer bis zu den Metallkontakten diffundieren. Sobald sich die Rekombinationszone im Bereich weniger Mikrometer von den Kontakten befindet, kann jedoch eine Unterdrückung des strahlenden Exzitonenzerfalls beobachtet werden [12, 51, 52]. Im Vergleich zu fluoreszierenden OLEDs, bei denen sich die Rekombinationszone stets in der Nähe der Kontakte befindet, ist somit eine höhere Lumineszenzeffizienz aus den OLEFETs zu erwarten. Vergleicht man jedoch die berichteten externen Quanteneffizienzen, findet man für einschichtige OLEDs Werte von 1 % [53] bis 2 % [54], während in den bisher effizientesten, einschichtigen OLEFETs externe Quanteneffizienzen von 0,75 % [13] und 0,8 % [55] nachgewiesen wurden. Als Grund für die niedrigen Quanteneffizienzen in den OLEFETs werden in der Literatur Wechselwirkung zwischen den Exzitonen, wie z.B. die Singulett-Triplett-Annihilation [56] und die Singulett-Singulett-Löschung [19], oder von Exzitonen mit Ladung [57] diskutiert, die den Anteil des strahlenden Exzitonenzerfalls und damit die interne Quanteneffizienz reduzieren. Aufgrund der höheren Strom- und Ladungsträgerdichte in den OFETs im Vergleich zu den OLEDs, ist ein stärkerer Einfluss dieser Effekte auf die Lumineszenzausbeute zu erwarten [58]. Darüber hinaus kann es zu Verlusten bei der Auskopplung der Strahlung aus dem Transistorkanal kommen, wie z. B. der Anregung von Oberflächenplasmonen in den Metallkontakten [59], wobei die Plasmonen sowohl im Source- und Drainkontakt, als auch im Gatekontakt angeregt werden können.

2.4 Die Entwicklung ambipolarer OLEFETs

Organische Halbleiter werden aufgrund ihrer Transporteigenschaften in Transistoren häufig in Elektronenleiter (n-Leiter) und Löcherleiter (p-Leiter) eingeteilt [3, 47]. Ein bekanntes Beispiel für einen n-Leiter ist C_{60} -Fulleren. Die Elektronenaffinität von C_{60} beträgt 3,8 eV und das Ionisationspotential 7,1 eV [60]. Allgemein besitzen n-Leiter eine Elektronenaffinität $>3,5$ eV und ein tief liegendes HOMO [16, 61]. Im Gegensatz hierzu ist ein typischer p-Leiter α -Sexithiophen (α -6T) mit einer Elektronenaffinität von 2,6 eV und einem Ionisationspotential von 5,2 eV [16]. Das Ionisationspotential eines p-Leiters liegt allgemein im Bereich von 5 eV [16]. Vergleicht man die Lage von HOMO bzw. LUMO für n- bzw. p-Leiter, wird deutlich, dass bei Verwendung des gleichen Kontaktmaterials, z. B. Gold, durch die Wahl des Halbleiters kleine Barrieren für die Injektion von Elektronen bzw. Löcher zu erwarten sind. Im Experiment kann folglich durch die Wahl des entsprechenden Halbleiters bei sonst unveränderter Bauteilgeometrie die Polarität des Transistors definiert werden.

Die übliche Einteilung organischer Halbleiter in n- und p-Leiter ist jedoch irreführend, da grundsätzlich der Transport beider Ladungsträgersorten im organischen Halbleiter möglich ist [8] und die Polarität des Transistors nicht nur durch den Halbleiter, sondern vielmehr durch das gesamte Bauteil bestimmt wird. Von Bauteilen basierend auf Pentacen ist bekannt, dass bei Verwendung von Polymethylmethacrylat (PMMA) als Gatedielektrikum nur durch die Wahl von Calcium oder Gold für die Source/Drain-Kontakte die Polarität des Transistors zu n- oder p-Typ definiert werden kann [49]. Entscheidend hierbei ist zum einen, dass durch die Wahl des entsprechenden Metalls für die Source/Drain-Kontakte die Injektionsbarriere für einen Ladungsträgertyp klein, für den ande-

ren groß ist. Zum anderen muss der Transport sowohl von Elektronen als auch von Löchern an der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche möglich sein. Für den Elektronentransport wurden von Chua et al. [62] gezeigt, dass Hydroxylgruppen an der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche die Elektronenleitung beeinflussen können. Diese Beobachtung wurde anfangs für die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche von SiO₂ nachgewiesen, später konnte sie auf hydroxylhaltige Polymere erweitert werden [63]. Liegt das LUMO des Halbleiters oberhalb von 3,85 eV wird die Elektronenleitung durch die Hydroxylgruppen beeinflusst bzw. unterdrückt. Chua et al. konnten demonstrieren, dass auf organischen Dielektrika ohne Hydroxylgruppen bei Verwendung diverser organischer Halbleiter und angepassten Source- und Drainkontakten sowohl Elektronen- als auch Löcherleitung in OFETs möglich ist.

Ambipolare OFETs können gemäß dem oben Diskutierten nach zwei Konzepten hergestellt werden: Erstens kann durch die Kombination eines n- und eines p-Leiters und die Verwendung des gleichen Kontaktmetalls für Source und Drain die Leitung und die Injektion beider Ladungsträgerarten ermöglicht werden. Nach diesem Konzept realisierten Dodabalapur et al. den ersten ambipolaren OFET [6, 7]. In dem beschriebenen Bauteil wurden die Halbleiter α -6T und C₆₀ in zwei übereinanderliegenden Schichten verwendet. Als Gatedielektrikum wurde Siliziumdioxid (SiO₂), als Metall für Source und Drain wurde Gold verwendet. Wang et al. [64] konnten durch Verwendung von Halbleitern, die stabil gegen Sauerstoff und Wasser sind, einen ambipolaren OFET realisieren, der sogar an Atmosphäre betrieben werden kann. In diesem Bauteil wurden die Halbleiter 5,5-Di(4-biphenyl)-2,2-bithiophen (BP2T, p-Leiter) und Kupfer(II)-1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25-hexadecafluoro-29H, 31H -phthalocyanin (F₁₆CuPc, n-Leiter) übereinander geschichtet. Tada et al. [65] zeigten, dass auch das Mischen eines n- und eines p-Leiters bei Verwendung von SiO₂ als Dielektrikum und symmetrischen Kontakten für die Injektion von Elektronen bzw. Löchern zu ambipolarem Bauteilverhalten führt. Trotz ambipolaren Bauteilverhaltens konnte in diesen Bauteilen kein Leuchten beobachtet werden.

Später konnte gezeigt werden, dass auch die Kombination von n- und p-Leitern genutzt werden kann, um leuchtende OFETs zu realisieren. 2004 wurde der erste OLEFET mit ambipolarer Strom-Spannungs-Charakteristik durch Mischen von α -Quinqueithiophen (α -5T, p-Leiter) und N, N'-Ditridecylperylene-3, 4, 9, 10-perylenedicarboximid (P13, n-Leiter) von Rost et al. vorgestellt [66]. Leider wurden keine Details über die räumliche Position der Ladungsträgerrekombination berichtet. Für dieses Bauteil zeigten Loi et al. [67], dass die Elektronen- und Löcherbeweglichkeiten durch Variation des Mischverhältnisses der beiden Halbleiter über einen weiten Bereich variiert werden können, jedoch die Elektrolumineszenz ebenfalls beeinflusst wird. Es wurde gezeigt, dass α -5T die strahlende Ladungsträgerrekombination unterdrückt und bei einem Überschuss von α -5T die Elektrolumineszenz ausbleibt. Dinelli et al. [68] konnten zeigen, dass auch durch Schichten zweier Halbleiter (N,N'-Ditridecylperylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic diimid (n-Leiter) und 3, 3''-Dihexyl-2, 2', 5', 2'', 5'', 2'''-quaterthiophen (p-Leiter)) ambipolare OLEFETs realisierbar sind. Die experimentellen Ergebnisse zeigten jedoch lediglich schwache Lichtemission in den unipolaren Transistorregimen. Eine abschließende Erklärung, warum in diesem Bauteil Leuchten in den unipolaren Transportregimen auftritt, konnte nicht gefunden werden. Wie bereits in Abschnitt 2.3.4 beschrieben wurde, ist in den unipolaren Regimen theoretisch nicht mit Lumineszenz zu rechnen.

Als zweites Konzept für die Realisierung ambipolarer OLEFETs kann ein Halbleiter als aktive Schicht verwendet und die Bauteilgeometrie so angepasst werden, dass ambipolarer Ladungstransport möglich ist. Ambipolare OFETs basierend auf diesem Konzept wurden z. B. von Meijer et al. [8] basierend auf Pentacen demonstriert. In diesen ersten Bauteilen war die Elektronenleitung nur im Vakuum und mit deutlich geringerer Beweglichkeit von $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ als die Löcherbeweglichkeit von $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zu beobachten. Außerdem waren die Injektionsbarrieren für die Elektronen aus den verwendeten Goldkontakten in das HOMO des Pentacens recht hoch. Yasuda et al. [69] zeigten, dass bei Verwendung von Calcium statt Gold für Source und Drain ausgeglichene Beweglichkeiten von $4,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Löcher und $2,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Elektronen realisiert werden können. Schmechel et al. [9] konnten schließlich durch Wahl von Calcium bzw. Gold für die Elektronen- bzw. Löcherinjektion ins Pentacen und Passivierung der Hydroxylgruppen des verwendeten SiO_2 mit Calcium ambipolare OFETs mit Elektronenbeweglichkeiten von $0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und Löcherbeweglichkeiten von $0,25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ herstellen. In all diesen Bauteilen wurde kein Leuchten beobachtet.

Bei der Realisierung ambipolarer OLEFETs unter Verwendung eines Halbleiters sind die Balance von Ladungsträgerinjektion und -transport für beide Ladungsträgersorten eine der maßgeblichen Herausforderungen. Für den ersten berichteten OLEFET verwendeten Hepp et al. [10] Tetracen als aktive Schicht und Goldkontakte für Source und Drain. Das Bauteil zeigte eine unipolare p-Typ-Charakteristik und eine unbewegliche Rekombinationszone an der elektroneninjizierenden Elektrode. Auch der erste polymere OLEFET von Ahles et al. [70] mit Poly(9,9-di(ethylhexyl)fluoren) (F8) als aktive Schicht zeigte keine Elektronenleitung und Lichtemission ausschließlich an der elektroneninjizierenden Elektrode. Obwohl aus der Strom-Spannungs-Charakteristik keine Elektronenleitung im Transistorkanal zu erkennen war, zeigte die Elektrolumineszenz die Injektion von Elektronen trotz einer sehr hohen Injektionsbarriere $\Phi_{B,e} > 2 \text{ eV}$. Als Erklärung für die Elektroneninjektion zogen Santato et al. [71] den Spannungsabfall an der elektroneninjizierenden Elektrode heran, der zu einer schmalen Energiebarriere führt, die von den Elektronen durchtunnelt werden kann. Neben den schlechten Injektionseigenschaften für die Elektronen ist der ausbleibende Elektronentransport durch den Transistorkanal auf das verwendete Gatedielektrikum SiO_2 zurückzuführen [62].

Für die Realisierung ambipolarer OLEFETs basierend auf einem reinen Halbleiter mussten die Halbleiter-Isolator-Grenzfläche modifiziert und die Injektionseigenschaften für Elektronen und Löcher balanciert werden. Der erste ambipolare OLEFET mit optisch sichtbarer und beweglicher Rekombinationszone wurde 2005 von Swensen et al. [11] berichtet. Als aktive Schicht wurde das aus OLEDs bekannte Material Superyellow verwendet und für die Source- und Drainkontakte Calcium und Gold, um eine effiziente Injektion sowohl von Elektronen als auch von Löchern zu gewährleisten. Als schwerlösliches und hydroxylfreies Dielektrikum zwischen dem ersten Dielektrikum SiN_x und Superyellow wurde Poly(propylen-co-1-buten) verwendet. Während die Lichtemission von der beweglichen Rekombinationszone in dem Bauteil von Swensen et al. nur schwer zu beobachten war, konnten 2006 Zaumseil et al. deutlichere Belege für die bewegliche Rekombinationszone in einem OLEFET liefern [12]. Als hydroxylfreies Gatedielektrikum wurde der organische Isolator Divinyl-tetramethylsiloxan-bis(benzo-cyclobuten) (BCB), für Source und Drain wurden Calcium

und Gold verwendet. Als Halbleiter und Emitter wurde das OLED-Material Poly(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctoxy)-p-phenylen vinylen)(OC₁C₁₀-PPV) eingesetzt. Wegen der deutlich sichtbaren Rekombinationszone konnte von diesem Bauteil erstmals die räumliche Information der Rekombinationszone verwendet werden, um die Theorie ambipolarer OFETs zu analysieren. Prinzipiell konnte die Theorie bestätigt werden.

Ein konzeptionell abgewandeltes Bauteil wurde 2006 ebenfalls von Zaumseil et al. präsentiert [13]. In dem Bauteil wurde der Halbleiter Poly(9,9-di-n-octyl-fluoren-alt-benzothiadiazol) (F8BT) und Gold für die injizierenden Kontakte verwendet. Die Lage von HOMO und LUMO des Halbleiters relativ zur Austrittsarbeit von Gold lässt hohe, aber symmetrische Barrieren für die Elektronen- und die Löcherinjektion von ca. 1,2 eV erwarten. Die Tatsache, dass trotz der hohen Injektionsbarriere Ambipolarität beobachtet werden kann, ist auf die Balance der Injektionsbarrieren zurückzuführen. Das F8BT-Bauteil zählt bis heute zu den effizientesten OLEFETs mit einer externen Quanteneffizienz von 0,85 % und zu den am besten untersuchten OLEFETs [13, 37, 48, 58, 72–75].

Ein ambipolarer OLEFET mit optisch sichtbarer und beweglicher Rekombinationszone basierend auf kleinen Molekülen wurde 2007 von Yamane et al. vorgestellt [14]. In diesem Bauteil wurde für die Elektroneninjektion eine Elektrode aus Lithiumfluorid und Aluminium verwendet sowie eine Pentacenschicht, um die Elektronen effizient in den Halbleiter Bis(biphenyl-4-yl)-terthiophen (BP3T) zu injizieren. Ein blauer OLEFET mit ambipolarer Strom-Spannungs-Charakteristik wurde 2007 von Skanoue et al. [76] vorgestellt. In dem Bauteil wurde PMMA als Dielektrikum, 4,4-Bis(styryl)-biphenyl (BSBP) als Halbleiter und Aluminium für die Injektion beider Ladungsträgertypen verwendet. Von der Beobachtung einer beweglichen Rekombinationszone wurde nicht berichtet. Neben der Lichtemission von OLEFETs basierend auf polykristallinen Transportschichten wurde auch die örtlich kontrollierbare Elektrolumineszenz aus einkristallinen OFETs gezeigt. Ein Beispiel wurde 2007 von Takahashi [77] mit mehrfach aufgereinigtem Tetracen berichtet.

Das Ziel, das momentan von verschiedenen Forschergruppen bei der Weiterentwicklung ambipolarer OLEFETs verfolgt wird, ist die Realisierung eines elektrisch gepumpten organischen Lasers [74, 75, 78–81]. Der OLEFET scheint hierfür geeignet, da zum einen in der Akkumulationschicht sehr hohe Stromdichten auftreten und zum anderen die Lichtemission im Transistorkanal weit entfernt von den Metallkontakten stattfindet, wodurch der strahlungslose Energietransfer von den Exzitonen an das Metall unterbunden wird. Grundsätzlich muss hierfür jedoch die Quanteneffizienz der Lichtemission und der Strom durch den Transistorkanal gesteigert werden, damit in dem Bauteil die Bedingungen für die stimulierte Lichtemission erreicht werden können.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird der Schwerpunkt auf die grundlegende Charakterisierung der OLEFETs gelegt. Hierbei wird neben den Transporteigenschaften im Transistorkanal insbesondere der Einfluss der Kontakte auf das Bauteilverhalten untersucht. Aufgrund des hohen energetischen Abstands der Transportniveaus der Elektronen und Löcher in den organischen Halbleitern, die in OLEFETs verwendet werden, ist die Ladungsträgerinjektion von besonderer Bedeutung. Es wird gezeigt, dass eine behinderte Ladungsträgerinjektion den Drainstrom und damit die maximal mögliche Lichtintensität begrenzt. Während in den kontaktlimitierten Bauteilen

die Stromdichte im Bereich von 1 A cm^{-2} liegt, wird gezeigt, dass durch die Wahl geeigneter Kombinationen der Kontaktmetalle und der organischen Schichten OLEFETs realisiert werden können, in denen Stromdichten im Bereich von $1 \times 10^4 \text{ A cm}^{-2}$ auftreten.

3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die experimentellen Grundlagen dieser Arbeit erläutert. Im ersten Teil werden die Eigenschaften der Materialien diskutiert, die für den Bau der OLEFETs verwendet wurden. Der Schwerpunkt wird hierbei auf die elektronischen Eigenschaften gelegt, die relevant für das ambipolare Verhalten der OLEFETs sind. Der Aufbau der Bauteile ist im zweiten Teil dieses Kapitels beschrieben. Im abschließenden dritten Teil werden die Charakterisierungsmethoden und verwendeten Geräte vorgestellt.

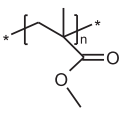
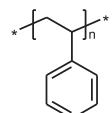
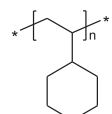
3.1 Materialien

3.1.1 Organische Dielektrika

Als organische Dielektrika wurden Polymethylmethacrylat (PMMA), Polystyrol (PS) und Polyvinylcyclohexan (PVCH) verwendet. Alle Dielektrika sind frei von Hydroxylgruppen in ihrer Wiederholereinheit. Die Strukturformel, Spezifikationen und relativen Dielektrizitätskonstanten der Dielektrika sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Die Verwendung von PMMA als Dielektrikum für ambipolare OFETs ist aus der Literatur bekannt [9,13] und auch auf PS konnte bereits ambipolarer Ladungstransport beobachtet werden [13,63]. PVCH als Dielektrikum für ambipolare OFETs wurde 2008 erstmalig von Naber et al. vorgestellt [58]. Alle Dielektrika wurden aus Lösung mit einer Lackschleuder verarbeitet. Die Lösungsmittel sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt, die Prozesse für die Verarbeitung mit der Lackschleuder sind im Anhang C aufgeführt.

Tabelle 3.1: Zusammenstellung der Informationen der verwendeten organischen Dielektrika.

Material	Strukturformel	Spezifikation	Lösungsmittel	relative Dielektrizitätskonstante
PMMA		7N, DEGUSSA	Butylacetat	3,5 [82]
PS		143 E, BASF	Butylacetat	2,5 [83]
PVCH		677388, ALDRICH	Cyclohexan	2,3 [58]

3.1.2 Kontaktmetalle

Als Kontaktmetalle wurden Calcium, Silber und Gold verwendet. Die Metalle Silber (99,91 %) und Gold (99,99 %) wurden von der Firma Chempur, Calcium (99,5 %) von Alfa Aesar bezogen. Die drei Metalle unterscheiden sich in ihren Austrittsarbeiten, die in Tabelle 3.2 zusammengestellt sind. Grundsätzlich kann die Austrittsarbeit von verschiedenen Einflussfaktoren abhängen, wie z. B. von der Kristallrichtung der betrachteten Oberfläche [84] oder von Verunreinigungen auf der Oberfläche (vgl. Abschnitt 2.2.2). Von Gold ist bekannt, dass die Austrittsarbeit in Abhängigkeit der Bedingungen an der Goldoberfläche über einen recht weiten Bereich variieren kann. Als Ursache für die Variation haben Wan et al. [85] organische Verunreinigungen auf der Goldoberfläche nachgewiesen, die z. B. durch die Behandlung der Goldoberfläche mit Lösungsmitteln entstehen. Saubere Goldoberflächen im Vakuum zeigen eine Austrittsarbeit von mehr als 5 eV, während Goldoberflächen, die mit Lösungsmitteln in Kontakt gekommen sind, eine reduzierte Austrittsarbeit im Bereich von 4,7 eV zeigen.

Die Metalle wurden mittels thermischen Verdampfens aus resistiv geheizten Quellen im Hochvakuum abgeschieden. Die verwendeten Anlagen und die Verdampfungsprozesse sind in früheren Dissertationen [86–88] und im Anhang C beschrieben.

Tabelle 3.2: Vergleich der Austrittsarbeiten der verwendeten Kontaktmetalle. Die Werte für die Austrittsarbeiten sind folgenden Literaturquellen entnommen: Calcium: [40, 69, 89], Silber: [40, 83, 84], Gold: [13, 69, 85, 89].

Metall	Calcium	Silber	Gold
Austrittsarbeit	2,9 eV bis 3,2 eV	4,1 eV bis 4,5 eV	4,7 eV bis 5,3 eV

3.1.3 Organische Halbleiter

Für die Realisierung ambipolarer OLEFETs wurden zum einen polymere Halbleiter und zum anderen kleine Moleküle verwendet. Als polymerer Halbleiter wurde das Material Poly(9,9-di-n-octylfluoren-alt-benzothiadiazol) (F8BT) untersucht. Die Strukturformel von F8BT ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Bei dem Polymer handelt es sich um ein alternierendes Copolymer einer 9,9-dioctyl-fluoren- (F8) und einer Benzothiadiazol-Gruppe (BT). Aufgrund des elektronenziehenden Charakters der BT-Gruppe hat das Polymer eine Elektronenaffinität von ca. 3,3 eV und ein Ionisationspotential von 5,9 eV [13], die im Vergleich zu anderen organischen Halbleitern recht hoch sind. Ursprünglich wurde das Material wegen der hohen Elektronenaffinität und guten Transporteigenschaften für Elektronen als n-Leiter in organischen Fotovoltaikzellen [90] und Leuchtdioden [91] verwendet. F8BT zeigt Fotolumineszenzeffizienzen von bis zu 60 % [92] und in Feldeffekttransistoren wurden anfangs unipolare n-Typ-Charakteristika mit Elektronenbeweglichkeiten im Bereich von $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen [92]. Zaumseil et al. präsentierten 2006 einen ambipolaren

OLEFET basierend auf F8BT und externen Quanteneffizienzen von 0,75 % [13]. Neuere Publikationen berichten von externen Quanteneffizienz bis zu 0,85 % aus diesen Bauteilen [75]. Die Werte zählen zu den höchsten externen Quanteneffizienzen, die bisher von OLEFETs gemessen wurden.

Das hier verwendete F8BT wurde von der Firma CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY (CDT) bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. Das mittlere Molekulargewicht des Polymers betrug $241 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$. Für die Verarbeitung wurde das F8BT in entwässertem Toluol gelöst und mittels einer Lackschleuder abgeschieden. Abbildung 3.1 zeigt das Fotolumineszenzspektrum (PL-Spektrum) von einer F8BT-Schicht. Die Fotolumineszenz weist ein Maximum bei 540 nm auf. Zu höheren Wellenlängen fällt das Spektrum bis zu einer Wellenlänge von 700 nm ab. In der abfallenden Flanke ist bei ca. 575 nm eine Schultern zu erkennen. Das Spektrum stimmt gut mit Literaturdaten überein [13, 92].

Als molekulare Halbleiter wurden Pentacen, Tetracen und Ditetracen verwendet. Alle drei Materialien zählen zu der Gruppe der Acene, deren charakteristisches Strukturmerkmal eine Kette von linear verknüpften Benzolringen ist. Die chemischen Strukturformeln der Materialien sind in Abbildung 3.2 gezeigt.

Pentacen zählt zu den am häufigsten verwendeten und am meisten untersuchten Materialien für OFETs [93]. In den Bauteilen wird es häufig als polykristalline Schicht verwendet, die im Vergleich zu Einkristallen kostengünstiger zu produzieren und dadurch attraktiver für die kommerzielle Anwendung ist. In den polykristallinen Pentacentransistoren kann eine Löcherbeweglichkeit über $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erreicht werden [47], die vergleichbar mit der Ladungsträgerbeweglichkeit in amorphem Silizium ist. Dadurch wird es für die Verwendung in organischen Schaltkreisen interessant. Obwohl Pentacen hauptsächlich für p-Typ-Transistoren verwendet wird, konnten Meijer et al. erstmalig schwache Elektronenleitung in OFETs mit einer Beweglichkeit von $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nachweisen [8]. Später zeigten Ahles et al. stabile Elektronenleitung mit Beweglichkeiten von $0,19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [94]. Entscheidend für diese Verbesserung war die Verwendung von Calcium als Kontaktmaterial und die Passivierung der Hydroxylgruppen des verwendeten Dielektrikums SiO_2 entweder durch Calciumdotierung der Grenzfläche [94] oder Abdecken des SiO_2 mit PMMA [95]. Durch die Möglichkeit, ambipolare OFETs mit ausgeglichenen Beweglichkeiten für Elektronen und Löcher zu realisieren, hat sich Pentacen zu einem etablierten Material für Untersuchungen an ambipolaren OFETs entwickelt [9, 63].

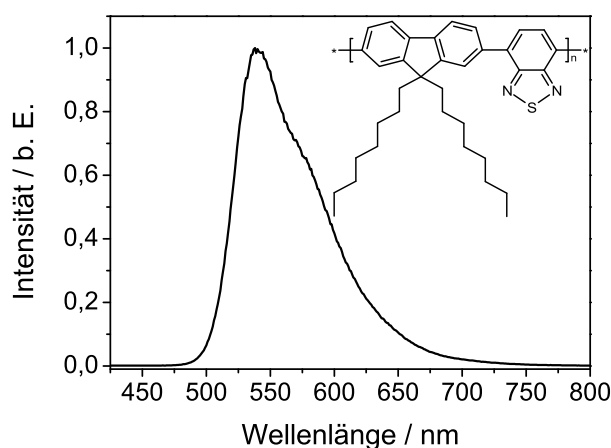
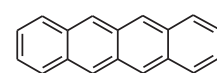
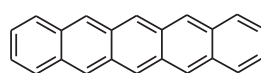


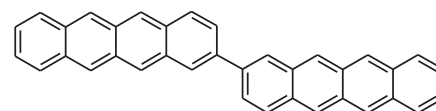
Abbildung 3.1: Fotolumineszenzspektrum einer F8BT-Schicht. Als Anregungswellenlänge für die Fotolumineszenz wurde Licht mit einer Wellenlänge von 290 nm verwendet. In die Abbildung eingefügt ist die chemische Strukturformel der Wiederholeinheit des F8BTs.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 3.2: Strukturformeln der verwendeten molekularen Halbleiter (a) Tetracen, (b) Pentacen und (c) Ditetracen.

Im Vergleich zu den anderen Halbleitern, die hier vorgestellt werden, sind die Lumineszenzeigenschaften von Pentacen schlecht. In Pentacen benötigt der Zerfall eines Singulettexzitons in zwei Triplettexzitonen keine thermische Aktivierung und geschieht mit einer Rate von $1,3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [96]. Damit ist die Exzitonenfission erheblich schneller als der strahlende Zerfall der Singulettexzitonen, der mit einer Rate von 10^6 s^{-1} bis 10^8 s^{-1} abläuft [97]. Die Fission der Singulett- zu Triplettexzitonen führt somit zu einer effizienten Unterdrückung der strahlenden Ladungsträgerrekombination. Park et al. [98] haben jedoch gezeigt, dass die Fotolumineszenz und die Elektrolumineszenz von Pentacen prinzipiell möglich ist. Das PL-Spektrum ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Die Emission des Pentacens liegt bei 728 nm und somit außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs.

In dem nächst kleineren Oligomer der Acene Tetracen ist der Zerfall von Singulett- in Triplettexzitonen energetisch nicht bevorzugt, weshalb eine höhere Ausbeute des strahlenden Exzitonenzfalls zu erwarten ist [96]. Das Maximum der Lumineszenz von Tetracen liegt bei 535 nm und somit im sichtbaren Spektralbereich (siehe Abbildung 3.3). Tetracen wurde in OFETs sowohl als Einkristall [99] als auch in polykristallinen Schichten [100] untersucht, wobei Löcherbeweglichkeiten von $0,4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt wurden. Das Material wurde für den ersten leuchtenden OFET verwendet, der 2003 von Hepp et al. [10] vorgestellt wurde. Die Lichtemission aus dem Transistorkanal zeigte, dass sowohl Elektronen als auch Löcher in den Halbleiter injiziert werden konnten, jedoch war die Rekombinationszone in diesem ersten OLEFET an der elektroneninjizierenden Elektrode fixiert. Darüber hinaus konnte keine ambipolare Strom-Spannungs-Charakteristik, sondern ausschließlich Löcherleitung durch den Transistorkanal gemessen werden. Während bisher keine Ambipolarität in polykristallinen Tetracenschichten berichtet wurde, konnten in Transistoren aus einkristallinem Tetracen ambipolare OLEFETs mit beweglicher Rekombinationszone realisiert werden [77]. Ein Grund für die fehlende Ambipolarität in den polykristallinen Tetracen-

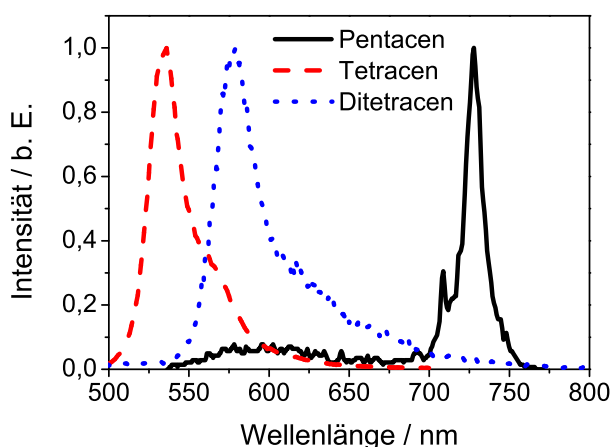


Abbildung 3.3: Fotolumineszenzspektren der verwendeten Acene. Die optische Anregung der Materialien erfolgt bei 300 nm im Fall des Ditetracens und 285 nm für Tetracen. Die Daten für die Fotolumineszenz von Pentacen sind der Literatur entnommen (Anregungswellenlänge 364 nm) [98].

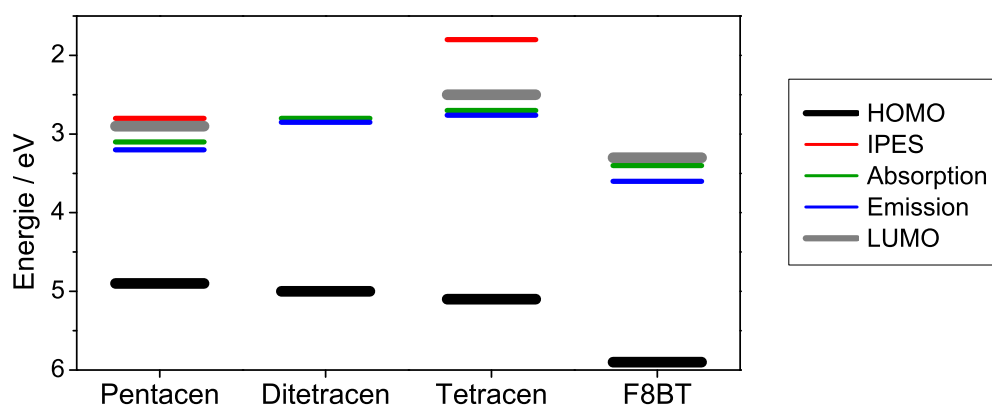


Abbildung 3.4: Vergleich der energetischen Lagen der HOMOs und LUMOs in den Materialien Tetracen, Pentacen, Ditetracen und F8BT. Die Werte für die Lage des HOMOs sind aus den Quellen [13, 16, 101, 102] entnommen. Um das LUMO abzuschätzen wurden im Fall des Pentacens und Tetracens Daten aus Messungen mittels inverser Photoelektronenspektroskopie [16] eingezeichnet. Für alle Materialien außer Ditetracen sind die Niveaus eingezeichnet, die in der Literatur als LUMO bezeichnet werden [13, 18, 62, 103]. Außerdem ist die Energielücke eingezeichnet, die man anhand von Absorptions- bzw. Emissionsmessungen relativ zum HOMO erhält.

schichten ist die kleine Elektronenaffinität, die in der Literatur mit 2,5 eV [18] angegeben wird und deutlich kleiner ist als die des Pentacens oder von F8BT. Dadurch wird der Elektronentransport anfällig gegen Verunreinigungen im Halbleiter oder im Dielektrikum.

Als weiterer molekularer Halbleiter wurde Ditetracen¹ verwendet. Ditetracen ist ein neues Material, von dem erstmalig 2006 berichtet wurde und dessen Einsatz in OFETs oder OLEDs bisher erst exemplarisch analysiert ist [102, 104]. Ditetracen wird als Lochleiter mit Beweglichkeiten von $0,4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beschrieben [104]. Das Material zeigt ein Fotolumineszenzmaximum bei 580 nm und ist somit im Vergleich zum Spektrum des Tetracens zu höheren Wellenlängen verschoben (siehe Abbildung 3.3). Diese Verschiebung ist auf die größere Ausdehnung des π -Elektronensystems im Ditetracen zurückzuführen, da die beiden Tetraceneinheiten elektronisch gekoppelt sind (vgl. Abbildung 3.2).

In Abbildung 3.4 sind die energetischen Lagen der Grenzorbitale in den verschiedenen verwendeten Halbleitermaterialien vergleichend gezeigt. Die Lage der HOMOs wurden mittels Photoelektronenspektroskopie [16, 101, 102] oder Zyklovoltammetrie [103] bestimmt, wobei unabhängig von der verwendeten Methode für das Ionisationspotential ähnliche Werte erhalten werden [101]. Für die Bestimmung des LUMOs gibt es verschiedene Vorgehensweisen. Eine Methode, mit der das LUMO unabhängig vom HOMO bestimmt werden kann, ist die inverse Photoelektronenspektroskopie. Ergebnisse solcher Messungen sind für Pentacen und Tetracen in Abbildung 3.4 eingezeichnet. Darüber hinaus wird das LUMO häufig aus optischen Messungen abgeschätzt. Die Lage des LUMOs kann jedoch stark variieren, je nachdem mit welcher Methode es bestimmt wird (vgl. Abbildung 3.4). Der Grund hierfür sind unterschiedliche Relaxationsprozesse im Festkörper, die die Lage der Energieniveaus auf unterschiedlichen Zeitskalen beeinflussen können, sowie Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und Löchern [19]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden als Ioni-

¹ Das Material Ditetracen ist durch das Patent WO/2007/000268 urheberrechtlich geschützt. Das Patent ist Eigentum der Dritte Patentportfolio Beteiligungsgesellschaft mbH & Co. KG.

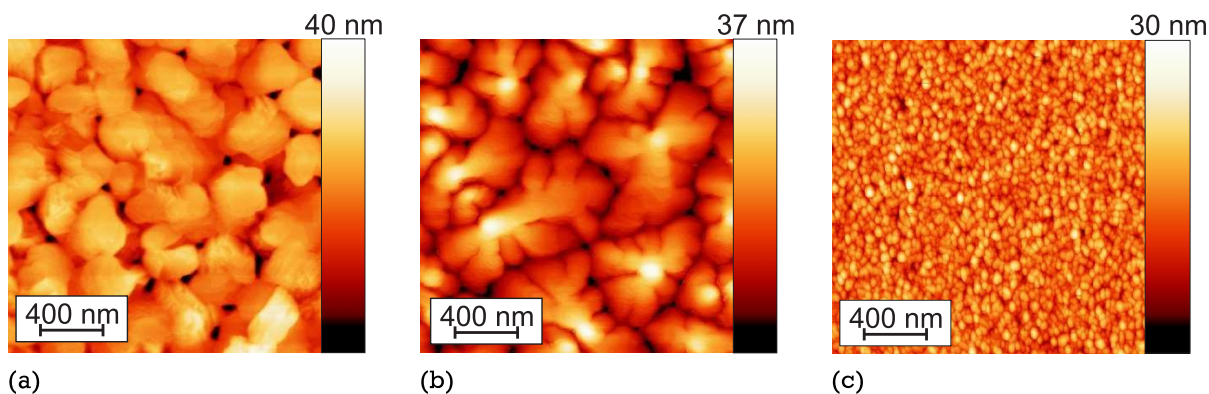


Abbildung 3.5: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der Acene. Der Halbleiter und das Dielektrikum, auf den der Halbleiter abgeschieden wurde, sind (a) Tetracen auf PVCH, (b) Pentacen auf PS und (c) Ditetracen auf PVCH.

sationspotential die Werte aus den fotoelektronenspektroskopischen Messungen verwendet, die in Abbildung 3.4 gezeigt sind. Als Elektronenaffinität wird für das F8BT der Wert von $E_A = 3,3 \text{ eV}$ verwendet, der auch in der Literatur am häufigsten zu finden ist [13, 62, 103]. Im Fall des Ditetracens liegen nur optische Messungen der Energielücke vor, aus der die Elektronenaffinität abgeschätzt werden kann. Im Folgenden wird deshalb für die Acene das LUMO anhand der Absorptionskante abgeschätzt (E_A Pentacen: $3,1 \text{ eV}$, Ditetracen: $2,8 \text{ eV}$, Tetracen: $2,7 \text{ eV}$). Es sollte jedoch beachtet werden, dass diese Werte lediglich als grobe Abschätzung des tatsächlichen Transportniveaus der Elektronen dienen können.

Das Material Tetracen wurde von TCI und Pentacen von SIGMA ALDRICH bezogen. Ditetracen wurde in der Arbeitsgruppe von Professor Rehahn am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt synthetisiert. Alle sublimierbaren Materialien wurden vor der Verwendung für den Bau der OFETs durch zweimalige Gradientensublimation gereinigt. Der Prozess der Gradientensublimation ist in Anhang B beschrieben.

Die molekularen Halbleiter wurden für die Herstellung dünner Schichten in einer Hochvakuumkammer bei einem Druck von $\leq 10^{-6} \text{ mbar}$ thermisch verdampft. Die Verdampfungsquellen wurden resistiv geheizt. Der detaillierte Aufbau der Verdampfungsanlage ist in früheren Dissertationen beschrieben [86–88]. Die genauen Verdampfungsprozesse sowie die Sublimationspunkte der Materialien sind in Anhang C zusammengestellt. Alle verwendeten Acene wachsen bei Abscheidung aus der Gasphase als polykristalline Schichten auf [102, 105, 106]. Pentacen und Tetracen wurden mit einer Rate von 2 Ås^{-1} verdampft. Für Ditetracen wurde eine Rate von 1 Ås^{-1} gewählt, da dieser Halbleiter weniger zur Kristallisation neigt. Abbildung 3.5 zeigt rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen der drei Acene. Von jedem Material wurden jeweils 50 nm bei Raumtemperatur auf das Dielektrikum aufgedampft, mit dem die Transistoren später realisiert wurden (siehe Abschnitt 3.1.1). An der Oberfläche der Tetracenschicht sind flächige Kristallite mit einem Durchmesser von ca. 300 nm erkennbar. Die Pentacenschicht zeigt ein sphärolithisches Wachstum, wobei auch hier die Kantenlänge der Kristallite im Bereich von einigen 100 nm liegt. Das Ditetracen zeigt hingegen deutlich kleinere Kristallite mit Kantenlängen unter 100 nm .

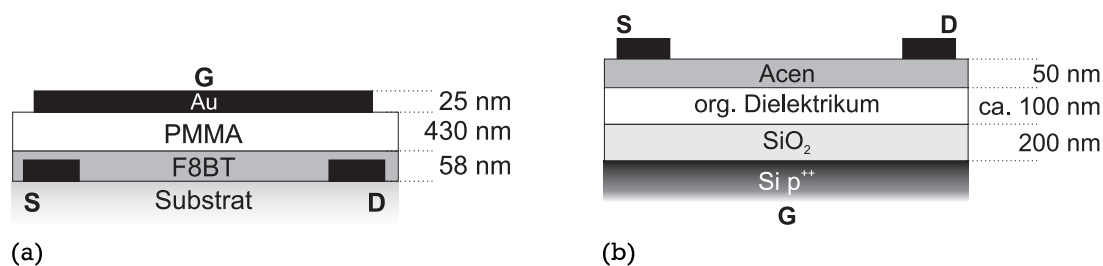


Abbildung 3.6: Unterschiedliche Aufbauten der hergestellten OFETs. (a) Die F8BT-basierten Bauteile wurden in einer Top-Gate-Geometrie hergestellt. (b) Für die OFETs mit Acenen als aktive Schicht wurde die Bottom-Gate-Geometrie verwendet. In der Bottom-Gate-Geometrie variiert die Schichtdicke des organischen Dielektrikums je nach verwendetem Material. (S: Source, D: Drain, G: Gate)

3.2 Probenpräparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Transistoraufbauten verwendet, die in Abbildung 3.6 schematisch gezeigt sind. Bei dem F8BT-Bauteil handelt es sich um einen Top-Gate-Bottom-Contact-Transistor, während die Acen-Bauteile in einer Bottom-Gate-Top-Contact-Geometrie aufgebaut wurden. Die Bezeichnungen Top-Gate bzw. Bottom-Gate beschreiben die Abscheiderihenfolge der einzelnen Schichten. In einem Bottom-Gate-Bauteil werden der Halbleiter und die Metallkontakte auf das Gate und das Gatedielektrikum abgeschieden. Bei einem Top-Gate-Bauteil wird hingegen das Gatedielektrikum und der Gatekontakt auf den Halbleiter aufgebracht. Analog hierzu bezeichnet Bottom-Contact, dass die Source/Drain-Kontakte vor der Halbleiterabscheidung aufgebracht werden, bei Top-Contact-Bauteilen wird das Metall auf den Halbleiter abgeschieden.

Die Wahl der Bauteilgeometrie wird nach der Verarbeitbarkeit und den Eigenschaften des Halbleiters und des Dielektrikums getroffen. Da für die Ambipolarität keine Hydroxylgruppen an der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche vorhanden sein dürfen, ist die Auswahl der Dielektrika begrenzt. Die hier gewählten organischen Dielektrika werden alle aus Lösung verarbeitet und sind auch als abgeschiedene Schicht löslich. Im Fall des F8BTs löst das verwendete Lösungsmittel Toluol alle Dielektrika an, während das F8BT unlöslich in Butylacetat ist, das als Lösungsmittel für

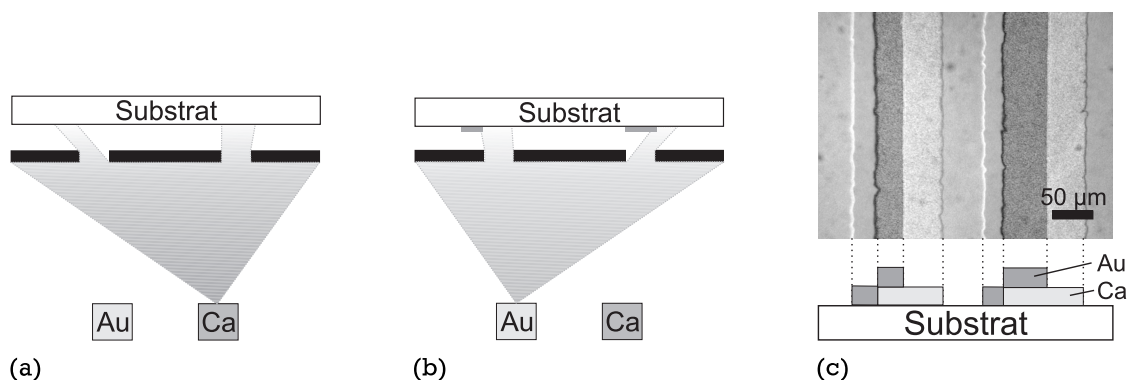


Abbildung 3.7: Schematische Erklärung der Parallaxe. Die Bilder (a) und (b) zeigen schematisch, wie unter Ausnutzung der Parallaxe unterschiedliche Metalle für Source und Drain strukturiert werden können. Abbildung (c) zeigt eine fotografische Aufnahme der strukturierten Kontakte.

PMMA diene. Dementsprechend wurde für die F8BT-basierten OFETs die Top-Gate-Geometrie verwendet, in der das PMMA auf das F8BT abgeschieden wird. Die molekularen Halbleiter sind nur sehr schlecht löslich und prinzipiell kann auf die Halbleiter eine weitere Schicht aus Lösung abgeschieden werden. Hier ist jedoch zu beachten, dass die Oberfläche der Halbleiter sehr rau ist (vgl. Abbildung 3.5) und deshalb in einer Top-Gate-Geometrie entlang der Transportschicht die Kanalkapazität stark variieren würde. Dies kann zu unerwünschten Hystereseeffekten im Bauteil führen [107]. Um eine glatte Transportschicht zu gewährleisten, wurde bei der Verarbeitung der molekularen Halbleiter die Bottom-Gate-Geometrie verwendet, in der die Halbleiter auf das glatte Dielektrikum abgeschieden werden. Im Gegensatz zu den Top-Gate-Bauteilen wurde bei den Bottom-Gate-Transistoren stets eine Doppelschicht aus SiO_2 und einem organischen Isolator als Gatedielektrikum verwendet (vgl. Abbildung 3.6 und Anhang D), um die mechanische und elektrische Stabilität der Bauteile zu unterstützen.

Die einzelnen Prozessschritte für die Probenherstellung sind in Anhang D beschrieben. Unabhängig vom verwendeten Aufbau hat der Transistorkanal eine Breite von $W = 8 \text{ mm}$. Die Bottom-Contact-Bauteile haben eine Kanallänge von ca. $100 \text{ }\mu\text{m}$. Die Kanallänge der Top-Contact-Bauteile hängt von den gewählten Kontaktmetallen ab. Wird nur ein Metall für Source und Drain verwendet, beträgt die Kanallänge wie bei den Top-Gate-OFETs $L = 100 \text{ }\mu\text{m}$. Jedoch können durch das Ausnutzen des Schattenwurfs der Maske auch unterschiedliche Metalle für Source und Drain verwendet werden [108]. Dieses Verfahren ist in Abbildung 3.7 verdeutlicht: Die Verdampfungsquellen für Calcium und Gold befinden sich an räumlich getrennten Positionen unterhalb der Schattenmaske. Wird nacheinander Calcium und Gold verdampft, liegen die Strukturen, die durch die Schattenmaske definiert werden, nicht direkt übereinander, sondern sie sind um einige Mikrometer gegeneinander versetzt. Hierdurch verringert sich die Kanallänge auf $L \approx 50 \text{ }\mu\text{m}$. Die exakte Kanallänge wurde bei jedem Bauteil mikroskopisch vermessen. Das Resultat des versetzten Schattenwurfs der Verdampfungsquellen ist in Abbildung 3.7c gezeigt. Auf der linken Kanalseite besteht ein Kontakt zwischen dem Calcium und dem Halbleiter, auf der rechten Seite zwischen dem Halbleiter und dem Gold. Hierdurch wird es möglich, die Injektionseigenschaften beider Ladungsträgertypen von unterschiedlichen Kontakten durch die Wahl geeigneter Kontaktmetalle zu optimieren.

Abweichend zu dem Transistoraufbau der oben beschrieben ist, wurden die Potentialmessungen in den Abschnitten 2.3.3 und 5.3.2 an Bauteilen mit einer Kanallänge von ca. $20 \text{ }\mu\text{m}$ und einer Kanalbreite von $500 \text{ }\mu\text{m}$, sowie einer Schichtdicke des SiO_2 von 100 nm durchgeführt. Auch bei diesen Bauteilen wurde Calcium für die Elektroneninjektion und Gold für die Löcherinjektion unter Ausnutzung der Parallaxe strukturiert. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Transistoren wurde für die Abbildung des Kanals eine Glasfaser mit einem Durchmesser von $30 \text{ }\mu\text{m}$ verwendet.

Zur kurzen Beschreibung der Bauteile werden im Folgenden im Zusammenhang mit experimentellen Messergebnissen die Transistoraufbauten gemäß der Reihenfolge der Schichten im Bauteil dargestellt. Der Top-Gate-Bottom-Contact-OFET aus Abbildung 3.6a mit Gold für die Source/Drain-Kontakte wird folglich mit $\text{Au} / \text{F8BT} / \text{PMMA} / \text{Au}$ abgekürzt. Wird Silber für die Source/Drain-Kontakte verwendet lautet die Nomenklatur entsprechend $\text{Ag} / \text{F8BT} / \text{PMMA} / \text{Au}$, wobei Au das

Material des Gatekontakts bezeichnet. Ein acenbasierter Transistor mit einem Calcium- und einem Goldkontakten wird mit $\text{Si-p}^{++} / \text{SiO}_2 / \text{org. Dielektrikum} / \text{Acen} / \text{Ca/Au}$ bezeichnet (vgl. Abbildung 3.6b).

3.3 Temperaturbehandlung ditetracenbasierter Transistoren

Im Fall des Ditetracen wurde in Abschnitt 3.1.3 gezeigt, dass die Kristallitgröße in der thermisch aufgedampften Schicht deutlich kleiner ist als im Fall des Pentacens und Tetracens. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Größe der Kristallite des organischen Halbleiters die Bauteileigenschaften stark beeinflusst. Am Beispiel des Pentacens wurde gezeigt, dass mit zunehmender Korngröße die Ladungsträgerbeweglichkeit zunimmt [24]. Somit sind große Körner erstrebenswert, um gute Transporteigenschaften im Transistorkanal zu erreichen. Um die Größe der Kristallite in der Ditetracenschicht zu erhöhen, wurde der Schichtverbund aus dem organischen Dielektrikum PVCH und dem darauf aufgedampften Ditetracen für 2 Stunden bei 200 °C getempert. Die Änderung der Oberflächenmorphologie des Halbleiters und des organischen Dielektrikums durch eine Temperaturbehandlung wurde mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. In Abbildung 3.8a und b ist der Einfluss der Temperaturbehandlung auf die Oberfläche des organischen Dielektrikums PVCH gezeigt. Durch das Heizen raut sich die Oberfläche des Dielektrikums leicht auf. Der quadratische Mittelwert des Oberflächenprofils ändert sich von 0,42 nm auf 0,90 nm. Die Aufrauung ist darauf zurückzuführen, dass die Heiztemperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur des PVCHs liegt, die 147 °C beträgt [109]. Bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur werden die Molekülketten des organischen Dielektrikums beweglich und können durch Umlagerung und teilweise Kristallisation in einen energetisch günstigeren Zustand übergehen. Die Umorientierung und insbesondere die Kristallisation ist mit einer Aufrauung der Oberfläche verbunden [110]. Im Vergleich zur Schichtdicke des Dielektrikums ($d = 105 \text{ nm}$) ist die Aufrauung der Oberfläche des PVCHs jedoch gering und die isolierende Wirkung bleibt erhalten.

Ein deutlicherer Effekt des Heizens ist bei Untersuchung der Oberflächenmorphologie des Ditetracens im Vergleich der Abbildung 3.8c und d zu erkennen. Durch die Temperaturbehandlung ändert sich der quadratische Mittelwert des Oberflächenprofils von 3,14 nm auf 22,02 nm. Die maximale Abweichung des Minimums zum Maximum erhöht sich von 24 nm auf 140 nm, was deutlich mehr als die Schichtdicke des Halbleiters ist, die 50 nm beträgt. Die Differenz des Mittelwerts der Höhenverteilung zum Minimalwert liegt im Bereich der Schichtdicke des Halbleiters, was zeigt, dass sich Löcher in der Schicht gebildet haben, die bis auf das Dielektrikum reichen und an anderen Stellen Material aufgehäuft ist. Der Vergleich der Aufnahmen 3.8c und d zeigt weiterhin, dass durch die Temperaturbehandlung ein deutliches Wachstum der Kristallite stattgefunden hat und nach dem Heizen Kristalle mit einer Länge bis zu 200 nm in der Schicht vorliegen.

Der Einfluss des Heizens auf das elektrische Verhalten eines OFETs kann anhand der Transferkennlinien in Abbildung 3.8e bewertet werden. In der Transferkennlinie ist zu erkennen, dass der Strom sowohl im Bereich der Löcherleitung bei niedrigen Gatespannungen als auch in der Elektronenakkumulation bei hohen Gatespannungen durch den Tempersschritt zunimmt. Wie am Beispiel von Pentacens diskutiert wurde [24] ist auch hier die Zunahme des Stroms vermutlich auf

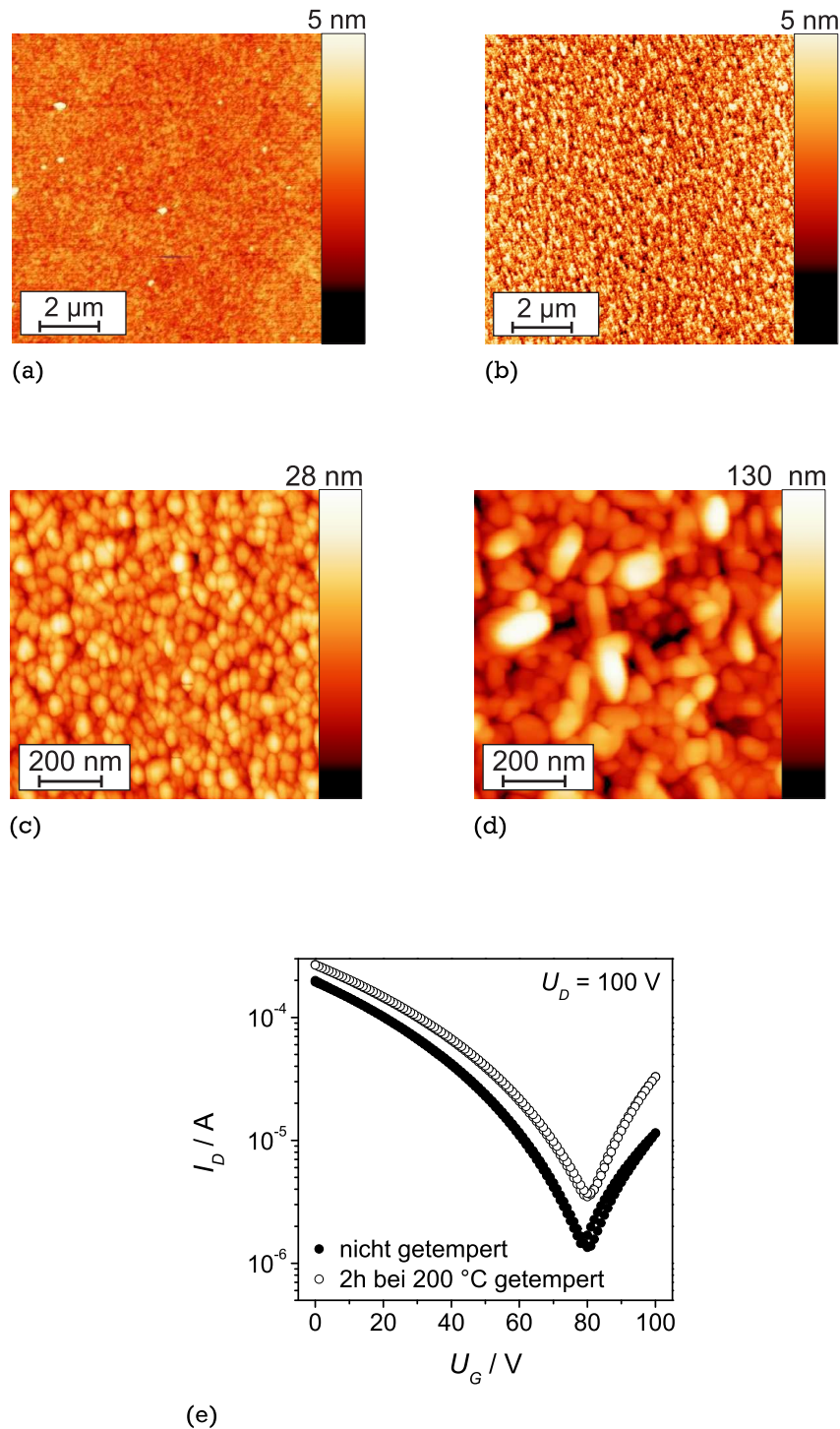


Abbildung 3.8: Einfluss einer Temperaturbehandlung auf die Eigenschaften des ditetracenbasierten OFETs. Die Abbildungen (a) - (d) zeigen rasterkraftmikroskopische Aufnahmen des organischen Dielektrikums und der Ditetracenschicht vor und nach dem Tempern bei 200 $^{\circ}\text{C}$. (a) PVCH, 15 min bei 125 $^{\circ}\text{C}$ getempert, (b) PVCH, 15 min bei 125 $^{\circ}\text{C}$ und 2h bei 200 $^{\circ}\text{C}$ getempert, (c) Ditetracen auf PVCH nicht getempert, (d) Ditetracen auf PVCH, 2h bei 200 $^{\circ}\text{C}$ getempert. In (e) ist der Effekt der Temperaturbehandlung auf die Charakteristik eines ditetracenbsierten OLEFETs gezeigt. (Bauteil: Si- p^{++} / SiO_2 / PVCH / Ditetracen / Au/Au)

eine verbesserte Leitfähigkeit aufgrund der größeren Kristallite und den verminderten Einfluss der Korngrenzen zurückzuführen. Die Verbesserung des Ladungstransports in der Schicht spiegelt sich auch in den Transportparametern wider. Die Schwellspannung für die Löcherakkumulation verbessert sich von $-30,3\text{ V}$ auf $-23,9\text{ V}$, die Beweglichkeit erhöht sich leicht von $0,111\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ auf $0,126\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$.

3.4 Charakterisierungsmethoden

3.4.1 Schichtdickenmessung

Für die Messung dünner Schichten wurden zwei unterschiedliche Methoden verwendet. Hinreichend dicke ($d \geq 100\text{ nm}$) und harte Schichten wurden mit dem Profilometer Dektak IIA der Firma VEECO vermessen. Beschränkt ist diese Methode durch die Auflagekraft der Messspitze, die sich in weiche Schichten eindrücken kann. Das Profilometer eignet sich zur Messung von Schichtdicken molekularer Halbleiter, ausreichend harter Polymere und inerte, harter Metalle. Dünnere und weiche Schichten wurden mit dem Spektralellipsometer SE850 der Firma SENTECH vermessen.

3.4.2 Optische Spektroskopie

Für die spektrale Charakterisierung wurde zum einen das Fluoreszenzspektrometer Cary Eclipse der Firma VARIAN verwendet. Das Spektrometer kann sowohl für die Messung der Elektrolumineszenz, als auch der Fotolumineszenz genutzt werden. Die Anregungswellenlänge kann über einen Monochromator zwischen 200 nm und 900 nm variiert werden. Die Intensität der emittierten Strahlung kann im Bereich von 200 nm bis 900 nm spektral aufgelöst analysiert werden. In den Strahlengang können verschiedene Kanten- und Bandenfilter eingebracht werden, um die Anregungsstrahlung von der emittierten Strahlung zu trennen.

Zum anderen wurde für die Messung von Elektrolumineszenz auch die intensivierte CCD-Kamera PI-Max von ROPER SCIENTIFIC in Verbindung mit dem Monochromator Acton SP 2300i verwendet. Für diese Messungen wurde das Licht mit einem Lichtwellenleiter aus der Handschuhbox, in der die OLEFETs kontaktiert und betrieben wurden, ausgekoppelt und in den Monochromator gelenkt.

3.4.3 Rasterkraftmikroskopische Methoden

Die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen wurden mit dem MFP 3D Standalone AFM (ASYLUM RESEARCH) durchgeführt. Das Gerät ist Eigentum der Arbeitsgruppe „Oberflächenforschung“ von Professor Jaegermann, Fachbereich Materialwissenschaft, TU Darmstadt. Alle Aufnahmen wurden im non-contact-Modus durchgeführt.

Die Potentialmessungen im Transistorkanal wurden mit einem Rasterkraftmikroskop mit Kelvin-Probe Option der Firma OMICRON durchgeführt. Die Messungen finden im Ultrahochvakuum statt, wodurch auch luftempfindliche Bauteile vermessen werden können. Die Bauteile können im Pro-

benhalter elektronisch kontaktiert und während der Kelvinmessung betrieben werden. Die Elektronik des Geräts ist angepasst, um Potentiale im Transistorkanal während des Bauteilbetriebs auch bei hohen Spannungen messen zu können. Die Details der Methode sind in den Arbeiten von Nonemacher et al. [111] und Burgi et al. [112] beschrieben. Hier sollen lediglich die Grundlagen der Methode kurz vorgestellt werden.

Die verwendete Methode der KPFM (*engl.: Kelvin Probe Force Mikroskopie*, Raster-Kelvin-Mikroskopie) ist vergleichbar mit anderen rasterkraftmikroskopischen Methoden, bei denen die Oberfläche mit einer schwingenden Messspitze abgetastet wird. Bei der KPFM wird der Cantilever mit seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt. Zusätzlich befindet sich die Messspitze auf einem definierten und variierbaren elektrischen Potential. Nähert sich der schwingende Cantilever der Probenoberfläche, ändern sich die Kräfte, die auf die Messspitze wirken. An der Probenoberfläche wirken auf den Cantilever Kräfte, die zum einen aus der Wechselwirkung des Cantilevers mit der Oberflächenmorphologie, zum anderen aus der kapazitiven Kopplung der Messspitze mit dem Oberflächenpotential der Proben stammen. Der vorhandene Kraftgradient an der Probenoberfläche führt zu einer Frequenzverschiebung der Schwingung des Cantilevers. Die Frequenzverschiebung wird gemessen und über einen Regelkreis durch Variation des Cantileverpotentials minimiert. Unter der Annahme, dass durch die Potentialänderung des Cantilevers nur die Kräfte beeinflusst werden, die durch die Wechselwirkung mit dem Oberflächenpotential entstehen, verschwindet am Minimum der Frequenzverschiebung die Potentialdifferenz zwischen der Probenoberfläche und der Messspitze. Wird die Probenoberfläche bei minimaler Frequenzverschiebung vermessen, kann das Oberflächenpotential ortsabhängig bestimmt werden.

3.4.4 Elektrische und optische Charakterisierung

Für die elektrische Kontaktierung der Bauteile wurde ein Lichtmikroskop mit Manipulatoren und elektrischen Kontakten verwendet („Probe-Station“). Die Probe-Station befindet sich in einer Handschuhbox unter Stickstoffatmosphäre (Sauerstoffgehalt und Wassergehalt < 1 ppm). Für die elektrische Charakterisierung wurde der Semiconductor Parameter Analyzer HP4155A von HEWLETT PACKARD (AGILENT) verwendet. Der Analysator verfügt über 4 separat steuerbare SMUs (*engl.: Source-Measurement-Unit*, Messquelle), sowie je zwei Spannungsquellen und Voltmetern. Mit dem Analysator können Ströme im Bereich von Pikoampere gemessen werden, als maximale Spannung können $\pm 100\text{V}$ ausgegeben werden.

Die orts aufgelöste optische Charakterisierung der Bauteile auch während des Betriebs geschah mit Hilfe des Lichtmikroskops an der Probe-Station (VMS-888, CASCADE MICROTECH). Für fotografische Aufnahmen des Bauteils ist das Mikroskop mit einer NIKON Coolpix 4500 ausgestattet. Für lichtschwache Aufnahmen wurde eine WATEC WAT 202D Farbkamera oder eine WAT 902H2-Ultimate Schwarzweißkamera verwendet. Die 902H2-Ultimate erlaubt die Messung sehr lichtschwacher Signale ab 10^{-4} lx mit der maximalen Empfindlichkeit bei einer Wellenlänge von 600 nm. Mit steigender Wellenlänge fällt die Empfindlichkeit ab und beträgt bei 900 nm noch ca. 25 % der maximalen Empfindlichkeit. Lichtsignale im nahen Infrarotbereich können somit detektiert werden.

In den hier untersuchten OLEFETs ist während des Bauteilbetriebs die Rekombinationszone als schmaler, leuchtender Streifen im Transistorkanal zu beobachten. Die Position der Rekombinationszone hängt von den angelegten Spannungen ab. Um die räumliche Information der Position der Rekombinationszone mit der Information der Strom-Spannungs-Charakteristik zu korrelieren, wurde wie folgt vorgegangen: Die angelegte Spannung wurde mit einer Haltezeit von 1 s bis 2 s pro Spannungstufe variiert. Bei jeder Spannung wurde ein Foto des Transistorkanals aufgenommen, das eindeutig mit den angelegten Spannungen und dem gemessenen Drainstrom korreliert werden kann. Um aus dem Foto die Lage der Rekombinationszone zu bestimmen, wurde die Intensität der Pixel parallel zur Rekombinationszone bzw. entlang der Kanalbreite integriert. Das Resultat ist ein Intensitätsprofil von dem Bereich des Transistorkanals, von dem das Foto aufgenommen wurde. Von dem Intensitätsprofil wurden der Untergrund plus 10% des Untergrunds abgezogen und im Folgenden alle negativen Datenpunkte ignoriert. Dies ist notwendig, um das Rauschen im Intensitätsprofil von der tatsächlichen Emission zu trennen und somit ein Kriterium für das Auftreten eines Intensitätspeaks zu schaffen, das in einem automatisierten Prozess verwendet werden kann. An das korrigierte Intensitätsprofil wurde eine Gaußfunktion angepasst und der Erwartungswert der angepassten Gaußkurve als Position der Rekombinationszone im Transistorkanal x_0 verwendet. Für kleine Peakintensitäten wurde die Position der Rekombinationszone manuell bestimmt. Das Resultat dieses Vorgehens ist die spannungsabhängige Position der Rekombinationszone x_0 .

Neben der räumlichen Information der Lichtemission wurde auch die emittierte Lichtintensität aus dem Transistorkanal gemessen. Hierzu wurde je nach Material bzw. Wellenlänge der Emission ein Fotomultiplier (R372, HAMAMATSU) oder eine siliziumbasierte Fotodiode (BPW 34 B, SIEMENS) verwendet. Während der Fotomultiplier eine sehr gute Empfindlichkeit im blauen und grünen Spektralbereich besitzt, können mit der Fotodiode Messungen im roten und nahen infraroten Spektralbereich durchgeführt werden. Für den Betrieb des Fotomultipliers wurde eine Versorgungsspannung von -450 V bis -800 V angelegt, die Fotodiode wurde bei einer Sperrspannung von -5 V betrieben. Das Signal des Fotomultipliers bzw. der Fotodiode wurde mit dem Semiconductor Parameter Analyzer HP4155A aufgenommen.

Für die Bestimmung der externen Quanteneffizienz und emittierten Lichtleistung der OLEFETs wurden Transistoren mit einer Kanalbreite von $500\text{ }\mu\text{m}$ bei einer Kanallänge $< 50\text{ }\mu\text{m}$ verwendet. Für die Lichtmessung wurde eine kalibrierte Fotodiode (S1227-1010BR von HAMAMATSU) mit einer aktiven Diodenfläche von $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ verwendet, die in wenigen Millimeter Abstand über dem Transistor befestigt wurde. Die Lichtleistung des Transistors wurde unter der Annahme berechnet, dass die gesamte emittierte Lichtintensität auf die Fotodiode trifft.

4 Kontaktlimitierte Feldeffekttransistoren

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse eines ambipolaren OLEFETs basierend auf F8BT diskutiert. Anhand der Ergebnisse des Bauteils werden die grundlegenden Charakteristika beschrieben, die an ambipolaren OLEFETs gemessen werden können und im Rahmen dieser Arbeit für die Analyse herangezogen werden. Da sowohl für die Elektronen- als auch für Löcherinjektion eine signifikante Barriere in dem Bauteil vorliegt, ist die quantitative Analyse der Charakteristika mit dem Modell, das in Abschnitt 2.3.2 beschrieben wurde und von widerstandsfreier Injektion der Ladungsträger in den Transistorkanal ausgeht, nicht möglich. Deshalb werden für die Beschreibung der Charakteristika die Barrieren für die Ladungsträgerinjektion in das Modell für ambipolare OFETs implementiert. Der Vergleich zwischen diesem Modell und den experimentellen Daten zeigt eine gute Übereinstimmung. Auf der Basis des erweiterten Modells werden Rückschlüsse für die Weiterentwicklung ambipolarer OLEFETs gezogen.

4.1 Der leuchtende F8BT Transistor

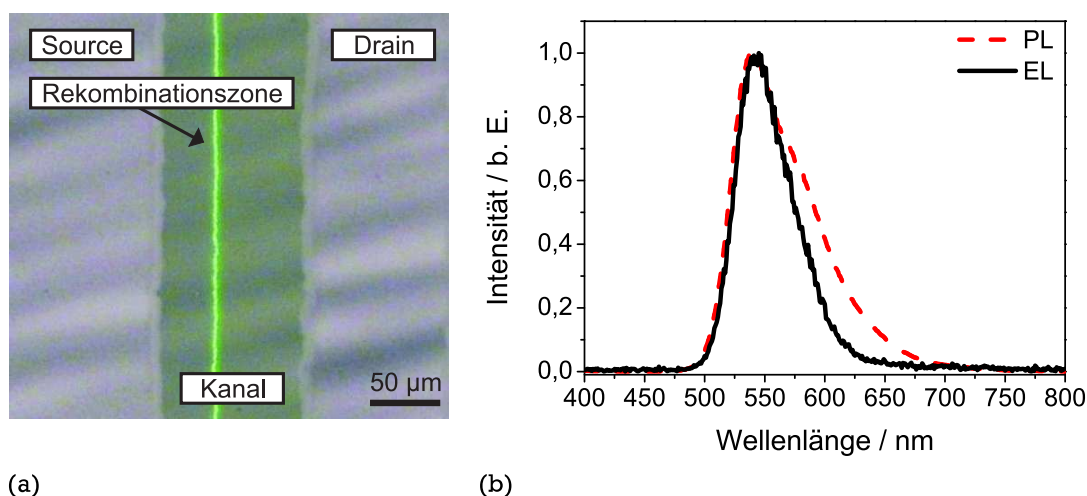


Abbildung 4.1: Foto der Rekombinationszone und EL-Spektrum eines F8BT-basierten OLEFETs. (a) Die Rekombinationszone zeigt sich als heller Leuchtstreifen im Transistorkanal parallel zu den Kontakten, wie in der abgebildeten fotografischen Aufnahme des Transistorkanals zu erkennen ist. (b) Vergleich des Elektrolumineszenzspektrums (EL) des Leuchtens von der Rekombinationszone und des Fotolumineszenzspektrums (PL) einer F8BT-Schicht. (Bauteil: Gold / F8BT / PMMA / Gold)

Einer der bisher effizientesten OLEFETs, von dem in der Literatur berichtet wird, ist das Bauteil, das 2006 von Zaumseil et al. vorgestellt wurde [13]. Bei dem Bauteil handelt es sich um einen OFET mit symmetrischen Goldkontakten für die Injektion der Elektronen und Löcher, F8BT als Halbleiter und PMMA als Gatedielektrikum. Dem Top-Gate-Bottom-Contact-Aufbau entsprechend wird der organische Halbleiter F8BT aus einer Toluollösung auf die Goldkontakte abgeschieden. Aufgrund der Lösungsmittelexposition der Goldkontakte ist mit einer Reduktion der Austrittsarbeit

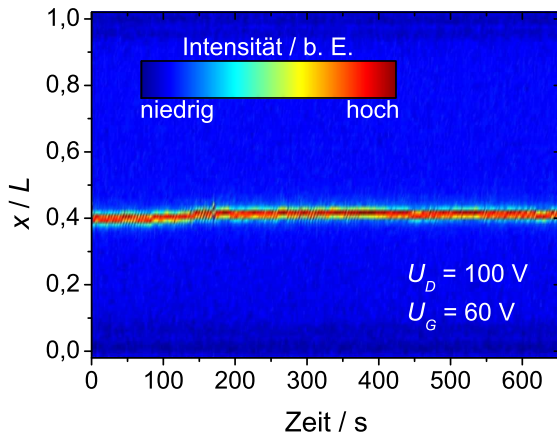


Abbildung 4.2: Zeitliche Stabilität der Rekombinationszone im Transistorkanal. Während der gezeigten Zeit wurden konstanten Spannungen an den Kontakten angelegt. Die Rekombinationszone zeigt sich als Bereich der höchsten Intensität im Transistorkanal. (Bauteil: Gold / F8BT / PMMA / Gold)

der Goldoberfläche auf ca. 4,7 eV zu rechnen (siehe Abschnitt 3.1.2 und [85]). Für die Injektion der Elektronen bzw. Löcher aus den Goldkontakten in den Halbleiter F8BT sind im Rahmen des Mott-Schottky-Modells Barrieren von 1,4 eV bzw. 1,2 eV zu erwarten, die zwar recht hoch, aber ausgeglichen für die beiden Ladungsträgersorten sind. Insbesondere die Balance der Injektionsbarrieren ermöglicht die Ambipolarität in dem Bauteil [13].

Abbildung 4.1a zeigt die fotografische Aufnahme des Transistorkanals eines F8BT-basierten Transistors während des Betriebs. Das Foto wurde durch den halbtransparenten Gatekontakt aufgenommen. Im linken und im rechten Bildbereich sind die Source- und Drainkontakte zu erkennen. Zwischen den Kontakten ist der Transistorkanal zu sehen, der dunkler wirkt als die Kontakte. Die Rekombinationszone zeigt sich als schmaler, heller Streifen parallel zu den Kontakten im Transistorkanal. Entlang des Kanals verläuft die Rekombinationszone parallel zu den Metallkontakten. In Abbildung 4.1b ist der Vergleich des PL-Spektrums einer F8BT-Schicht zum Spektrum der Elektrolumineszenz (EL) aus dem Transistorkanal gezeigt. Die Wellenlänge, bei der die maximale Intensität auftritt, stimmt in beiden Messungen gut überein. Dies bestätigt, dass die Lumineszenz aus dem Transistorkanal von der strahlenden Ladungsträgerrekombination im F8BT stammt. Leichte Abweichungen zeigen die Spektren im langwelligeren Bereich bei ca. 580 nm. Bei dieser Wellenlänge tritt in den Spektren eine Schulter auf, die unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Die unterschiedliche Intensität der Schulter ist möglicherweise auf die unterschiedliche Morphologie der Bereiche zurückzuführen, in denen die Lumineszenz entsteht: Während bei der PL-Messung das gesamte Volumen der Halbleiterschicht optisch angeregt wird, findet die strahlende Ladungsträgerrekombination im Transistor in der Nähe der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche statt. Im Halbleitervolumen kann sich die Morphologie deutlich von der Morphologie an den Grenzflächen unterscheiden, was wiederum die Elektron-Phonon-Wechselwirkung und damit die Intensität der Bande bei 580 nm beeinflussen kann [113].

Das Foto des Transistorkanals in Abbildung 4.1a zeigt eine Momentaufnahme der Rekombinationszone im Transistorkanal. Das zeitabhängige Verhalten beim Anlegen konstanter Spannungen an den OLEFET kann anhand von Abbildung 4.2 bewertet werden. Für die Messung wurden bei $t = 0$ die konstanten Spannungen $U_D = 100$ V und $U_G = 60$ V an das Bauteil angelegt und ein Video des Transistorkanals über insgesamt 10,9 min aufgenommen. Aus dem Video wurden Intensitätsprofile des Transistorkanals durch Integration der Pixelintensität der einzelnen Bilder des Videos

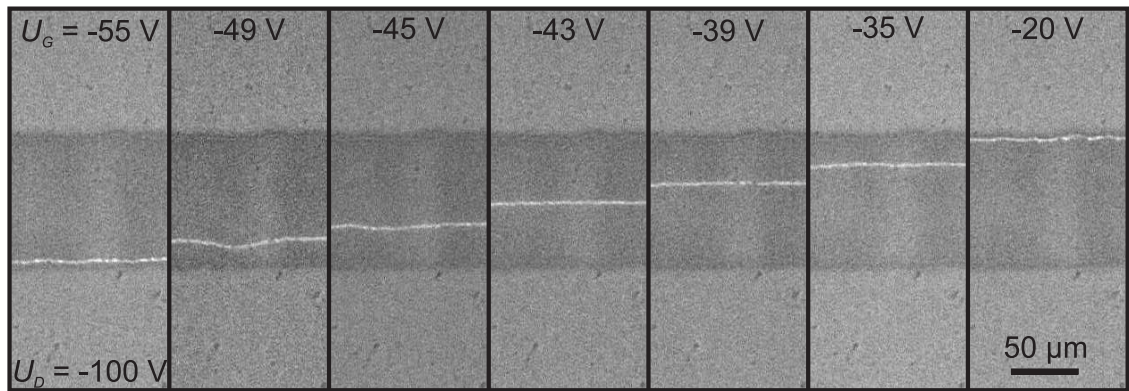


Abbildung 4.3: Fotografische Aufnahmen des Transistorkanals bei unterschiedlichen Gatespannungen und einer konstanten Drainspannung von $U_D = -100\text{ V}$. Die Bildfolge zeigt die bewegliche Rekombinationszone im Kanal eines F8BT-basierten OLEFETs. Die Messungen wurden im Bereich der Löcherakkumulation durchgeführt. Unten in den Bildern befindet sich der elektroneninjizierende Kontakt, vom oberen Kontakt werden die Löcher injiziert. (Bauteil: Gold / F8BT / PMMA / Gold)

parallel zu den Kontakten erstellt. Hierdurch erhält man zeitabhängige Intensitätsprofile des Transistorkanals. Für die Abbildung sind die einzelnen Intensitätsprofile nebeneinander dargestellt. In Abbildung 4.2 entspricht die Abszissenachse der Zeit, die Ordinatenachse dem Ort und die Intensität wird durch die Farbe wiedergegeben. Die Position der Rekombinationszone ist der Bereich, in dem die höchste Intensität auftritt ($x \approx 0,4 \cdot L$). Die Darstellung zeigt, dass sich die Rekombinationszone über die analysierte Zeit an einer Position im Transistorkanal befindet und sich die Intensität nicht signifikant ändert.

Während die Position der Rekombinationszone im Kanal zeitlich stabil ist, kann sie durch die angelegten Spannungen beeinflusst werden. Dieses Verhalten ist in der Bildfolge in Abbildung 4.3 dargestellt. Für die Aufnahmen wurde die Drainspannung konstant gehalten und die Gatespannung variiert. In den Fotos erscheinen die Kontakte in einem helleren Grauton als der Transistorkanal. Die Rekombinationszone zeichnet sich als hellgrauer Streifen im Kanal ab, der in Abhängigkeit von der angelegten Gatespannung die Position ändert. Prinzipiell zeigt sich die Rekombinationszone als gerader Streifen parallel zu den Kontakten. In dem Bild für $U_G = -49\text{ V}$ ist zu erkennen, dass es zur Krümmung des Leuchtstreifens kommen kann, sobald sich die Rekombinationszone in der Nähe der Kontakte befindet. Dieses Verhalten ist vermutlich auf örtliche Variation der Injektions- oder Transporteigenschaften, z. B. durch Unterschiede in der Morphologie oder geometrische Unregelmäßigkeiten der Kontaktkanten, zurückzuführen.

Als Kennlinie für die Charakterisierung ambipolarer OLEFETs bietet sich die Transferkennlinie an, da bei der Variation der Gatespannung von $U_G = 0\text{ V}$ auf $U_G = U_D$ das Transistorregime von unipolar p-leitend auf unipolar n-leitend geändert wird. Demnach kann der Strom in den unipolaren Regimen und dem ambipolaren Regime analysiert werden und die Rekombinationszone durchläuft den Kanal vollständig. Die spannungsabhängige Position der Rekombinationszone kann somit sowohl in der Nähe beider Kontakte als auch im Transistorkanal betrachtet werden. Abbildung 4.4a zeigt die Transferkennlinie eines F8BT-basierten OLEFETs bei einer konstanten Drainspannung von $U_D = 100\text{ V}$. Die höchsten Drainströme treten im Bereich niedriger Gatespannungen und somit im Regime der unipolaren Löcherleitung auf. Mit steigender Gatespannung sinkt der Strom ab,

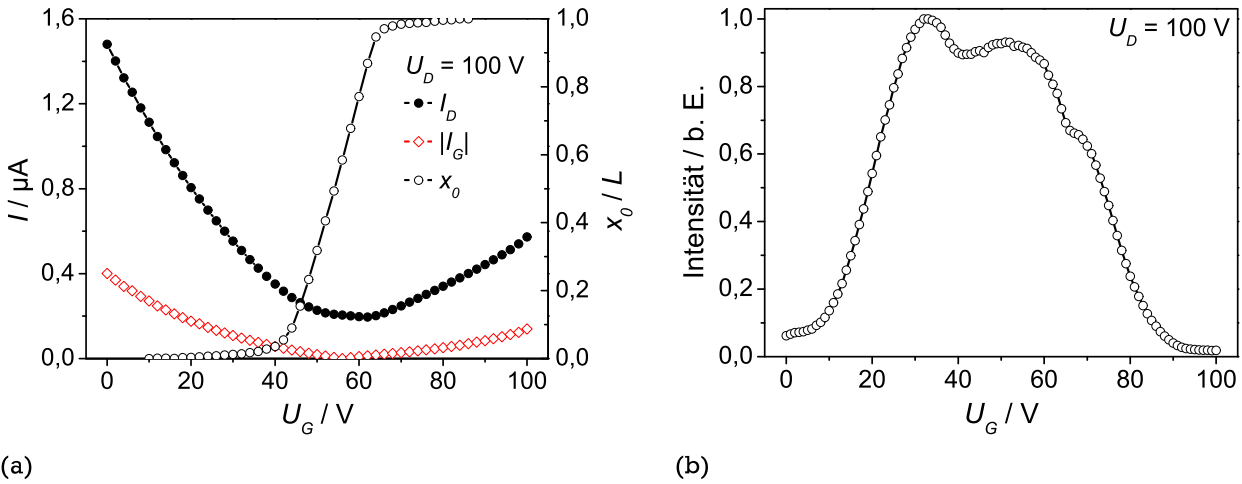


Abbildung 4.4: Charakteristika eines F8BT-basierten OLEFETs. In (a) ist die Transferkennlinie des Bauteils bei einer konstanten Drainspannung von 100V dargestellt. Zusätzlich zum Drainstrom ist die Position der Rekombinationszone während der Aufnahme der Transferkennlinie und der Gatestrom gezeigt. Abbildung (b) zeigt den Verlauf der emittierten Intensität in Abhängigkeit der Gatespannung. (Bauteil: Gold / F8BT / PMMA / Gold)

was die Abnahme des Potentials für die Löcherakkumulation im Transistorkanal anzeigt. Zwischen $U_G = 50\text{ V}$ und 60 V durchläuft der Drainstrom ein Minimum und steigt danach mit steigender Gatespannung an. Bei hohen Gatespannungen ist der Strom vollständig von Elektronen dominiert.

In Abbildung 4.4a ist ebenfalls die Position der Rekombinationszone während der Aufnahme der Transfercharakteristik gezeigt. Bei niedrigen Gatespannungen wird der Transistorkanal nur von Löchern dominiert und es kann kein Leuchten beobachtet werden. Bei $U_G = 10\text{ V}$ bildet sich die Rekombinationszone am Sourcekontakt ($x_0 = 0$) aus, was die einsetzende Elektroneninjektion in den Halbleiter anzeigt. Bei weiterer Erhöhung der Gatespannung verbleibt die Rekombinationszone vorerst an der Sourcelektrode. Ab einer Spannung von $U_G = 38\text{ V}$ löst sich die Leuchtzone vom Kontakt ab und wandert in einem Spannungsfenster von ca. 25 V durch den Kanal. Die Bewegung der Rekombinationszone vom Source- zum Drainkontakt zeigt den Wechsel der Kanalpolarität von p-Typ nach n-Typ an. Solange sich die Rekombinationszone im Transistorkanal befindet, wird der Strom vom Sourcekontakt zur Leuchtzone durch Elektronen getragen, während in dem Gebiet zwischen der Rekombinationszone und dem Drainkontakt die Leitung über Löcher stattfindet. Ab $U_G = 66\text{ V}$ ist das Leuchten am Drainkontakt lokalisiert ($x_0 = L$) und ab 86 V ist kein Leuchten mehr zu beobachten. Das Verschwinden des Leuchtens zeigt an, dass ab 86 V keine Löcher mehr in den Halbleiter injiziert werden können.

Neben dem Drainstrom ist in Abbildung 4.4a auch der Gatestrom dargestellt, der während dieser Messung geflossen ist. In einem idealen Bauteil sollte der Strom über den Gatekontakt, abgesehen vom Ladestrom der Gatekapazität, null sein. In den F8BT-Bauteilen konnte jedoch insbesondere im Bereich der gezeigten Spannungen von bis zu 100V stets ein Gatestrom gemessen werden, der hier exemplarisch dargestellt ist. Der Grund für das Auftreten des Gatestroms ist die Verwendung von PMMA als Dielektrikum, das offenbar Leckpfade zum Gatekontakt zulässt. Der Betrag des Gatestroms hängt von den angelegten Spannungen ab und für die Charakterisierung der F8BT-basierten OLEFETs wurden die Bauteile stets an der Belastungsgrenze des Gatedielektrikums betrieben. Dies

war notwendig, um die Lumineszenz im Transistorkanal gut beobachten zu können, jedoch war hiermit auch stets das Auftreten eines Gatestroms verbunden. Für die Messungen wurde ein Kompromiss zwischen hohen Spannungen, und damit verbundenen hohen Drainströmen und hoher Lichtintensität, sowie akzeptablen Gateströmen gewählt.

Abbildung 4.4b zeigt die Intensität der Elektrolumineszenz während der Messung der Transferkennlinie. Prinzipiell können drei Bereiche unterschieden werden: Im ersten Bereich bis zu einer Gatespannung von 33 V steigt die Intensität stetig an. Bei $U_G = 33\text{ V}$ ist die Intensität maximal. Im zweiten Bereich durchläuft die Intensität mit steigender Gatespannung ein Minimum und bei $U_G \approx 55\text{ V}$ ein lokales Maximum. Mit weiter ansteigender Gatespannung fällt die Intensität exponentiell ab. Bei $U_G = 66\text{ V}$ ist eine Schulter im Intensitätsverlauf zu erkennen und ab ca. 90 V kann keine Lumineszenzintensität mehr detektiert werden.

Wie bereits in Abschnitt 2.3.4 beschrieben wurde, sollte im ambipolaren Bereich die Intensität proportional zum Drainstrom verlaufen. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da die Ladungsträgerrekombination im ambipolaren Bereich weit entfernt von den Metallkontakten stattfindet. Deshalb ist eine vollständige Rekombination der Elektronen und Löcher auf ihrem Weg zur Gegenelektrode wahrscheinlich. In Abbildung 4.4b ist dieses Verhalten im zweiten Bereich zwischen den beiden Intensitätsmaxima zu erkennen ($33\text{ V} \leq U_G \leq 55\text{ V}$). Der parabolische Verlauf der Intensität in diesem Bereich gleicht dem Verlauf des Stroms in der Transfercharakteristik in Abbildung 4.4a. Im ersten und im dritten Bereich ändert sich die Intensität exponentiell mit der Gatespannung. Der Grund für diesen Verlauf ist der Einfluss der Metallkontakte auf die strahlende Ladungsträgerrekombination sobald sich die Rekombinationszone in der Nähe der Metallkontakte befindet [13, 51]. Bei hohen Gatespannungen beispielsweise befindet sich die Leuchtzone in der Nähe des Drainkontakts. Mit steigender Gatespannung wird die Elektronenakkumulation unterstützt, während die Löcherakkumulation abnimmt. Folglich nähert sich die Rekombinationszone mehr und mehr dem Metallkontakt an. Die Annäherung geschieht erst durch die Bewegung der Rekombinationszone entlang der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche. Im Bereich der Drainelektrode läuft die Rekombinationszone schließlich durch das Halbleitervolumen zum Drainkontakt, da mit steigender Gatespannung die Injektion der Löcher immer stärker reduziert wird, während der Elektronenstrom durch den Kanal stetig zunimmt. Je näher sich die Rekombinationszone am Metallkontakt befindet, desto stärker beeinflusst die Metall-Halbleiter-Grenzfläche die emittierte Lumineszenzintensität. Mögliche Einflussfaktoren sind die nichtstrahlende Energieabgabe von den Exzitonen an das Metall, die strahlungslose Ejektion von Ladung aufgrund unterschiedlicher Perkulationspfade von Elektronen und Löchern und die Anregung von Oberflächenplasmonen in den Metallkontakten durch die Lumineszenz [13, 51, 59]. Sobald der maximal mögliche Löcherstrom kleiner ist als der Elektronenstrom, der durch den Transistorkanal in den Kontaktbereich fließt, ist die Rekombinationszone schließlich vollständig an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche lokalisiert. In diesem Regime findet nur noch Oberflächenrekombination am Metallkontakt statt und die Lumineszenz wird vollständig unterdrückt.

Um quantitative Aussagen über den Ladungstransport an der PMMA-F8BT-Grenzfläche zu treffen, muss ein Modell für die Beschreibung der Charakteristika angenommen werden. In dem üblichen Modell für die Beschreibung ambipolarer OFETs wird von einer spannungsfreien Ladungs-

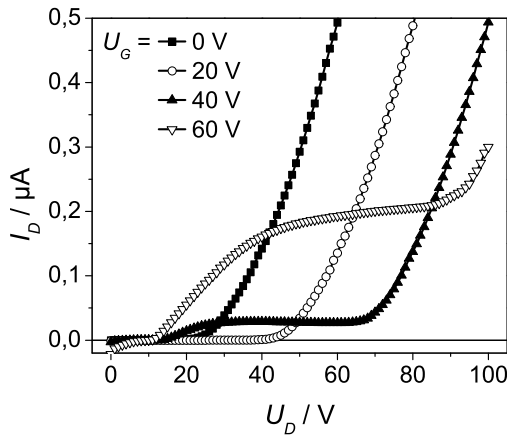


Abbildung 4.5: Ausgangskennlinienschar eines F8BT-basierten OLEFETs. In der Kennlinie für $U_D = 60\text{ V}$ ist im Bereich kleiner Drainspannungen zu erkennen, dass der Drainstrom nichtlinear mit der Drainspannung ansteigt. Dieses Verhalten ist ein Indiz dafür, dass das Bauteilverhalten durch Injektionswiderstände beeinflusst ist. (Bauteil: Gold / F8BT / PMMA / Gold)

trägerinjektion bzw. der Ausbildung ohmscher Kontakte ausgegangen [9]. Um zu beurteilen, ob das F8BT-Bauteil durch die Ladungsträgerinjektion limitiert ist, kann die Ausgangskennlinie im Bereich kleiner Drainspannungen betrachtet werden. Für ein Bauteil ohne Injektionslimitierung steigt in der Elektronenakkumulation der Strom für $U_G > U_{th,e}$ im Bereich niedriger Drainspannungen linear an (vgl. Abbildung 2.8a auf Seite 21). Ist jedoch der Strom injektionslimitiert, steigt er im Bereich niedriger Drainspannungen nichtlinear an, wie beispielsweise von Street et al. diskutiert wurde [114]. Abbildung 4.5 zeigt die experimentell bestimmte Ausgangskennlinienschar eines F8BT-basierten OLEFETs für den Bereich positiver Drainspannungen. In der Kennlinie bei $U_G = 60\text{ V}$ ist im Bereich kleiner Drainspannungen deutlich zu erkennen, dass nur ein vernachlässigbarer Drainstrom fließt und erst ab $U_D > 17\text{ V}$ der Strom deutlich ansteigt. Dieses Verhalten bestätigt, dass der OLEFET von der Ladungsträgerinjektion beeinflusst ist und bei der Bauteilanalyse die Injektion nicht vernachlässigt werden darf.

4.2 Modellierung kontaktlimitierter Transistoren

Das in Abschnitt 2.3.2 diskutierte Transistormodell, das zur Analyse ambipolarer Transistoren üblicherweise herangezogen wird, nimmt eine widerstandslose Ladungsträgerinjektion in den Transistorkanal an. Die Beschreibung von Bauteilen, deren Charakteristik von einer limitierten Ladungsträgerinjektion beeinflusst wird, ist aufgrund dieser Annahme mit dem Modell nicht möglich. Unabhängig davon wird es jedoch häufig für die Beschreibung von OFETs herangezogen, für die ein hoher Spannungsabfall bei der Ladungsträgerinjektion das Bauteilverhalten beeinflusst [13, 69]. Dadurch findet eine Vermischung von Injektions- und Transporteigenschaften des untersuchten Bauteils statt und die berechneten Parameter beschreiben den Ladungstransport im Transistorkanal nicht hinreichend.

Im Fall leuchtender OFETs, wie dem hier diskutierten Bauteil basierend auf F8BT, ist das Problem der Kontaktwiderstände von besonderer Bedeutung: Organische Halbleiter, die für die Realisierung von OLEFETs in Frage kommen, müssen eine Energielücke im sichtbaren oder angrenzenden Spektralbereich besitzen. Demnach beträgt der energetische Abstand zwischen dem HOMO und dem LUMO mehr als 2 eV . Wird für die Injektion beider Ladungsträgersorten das gleiche Metall verwendet, wie es in einer Vielzahl der berichteten Bauteile der Fall ist [10, 13, 70, 76], ist aufgrund der

großen Energielücke mindestens für eine Ladungsträgersorte eine hohe Injektionsbarriere zu erwarten. Zum besseren Verständnis des Einflusses der Ladungsträgerinjektion auf das Bauteilverhalten und zur Analyse des hier realisierten F8BT-Bauteils wird im Folgenden ein Modell entwickelt, das die limitierte Injektion von Ladungsträgern in ambipolare OFETs berücksichtigt.

4.2.1 Einführung konstanter Widerstände

Der einfachste Weg Injektionswiderstände in die bestehenden Gleichungen für ambipolare OFETs zu integrieren, kann über das Einführen konstanter Widerstände an Source (R_S) und Drain (R_D) geschehen. Das Ersatzschaltbild eines OFETs mit konstanten Injektionswiderständen ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Zur Berücksichtigung der Widerstände in den Transistorgleichungen müssen die Drain- und die Gatespannung nach den Gleichungen 4.1 durch die effektiven Spannungen am Transistorkanal $U_{D,\text{eff}}$ und $U_{G,\text{eff}}$ ersetzt werden. Während für die Korrektur der Gatespannung nur der Spannungsabfall am Sourcekontakt beachtet werden muss, muss die Drainspannung um den Abfall am Source- und Drainkontakt korrigiert werden.

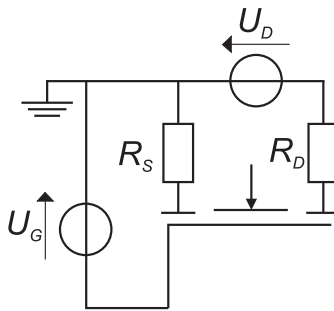
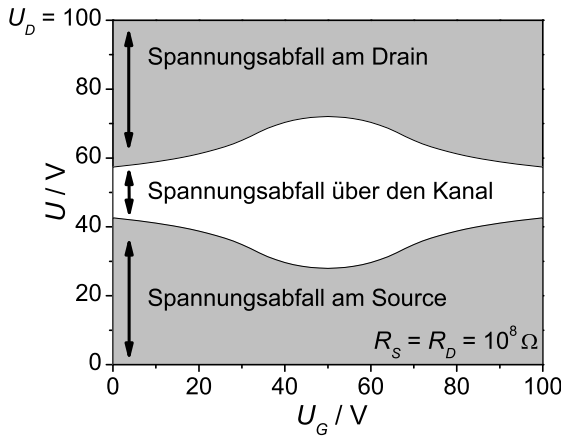


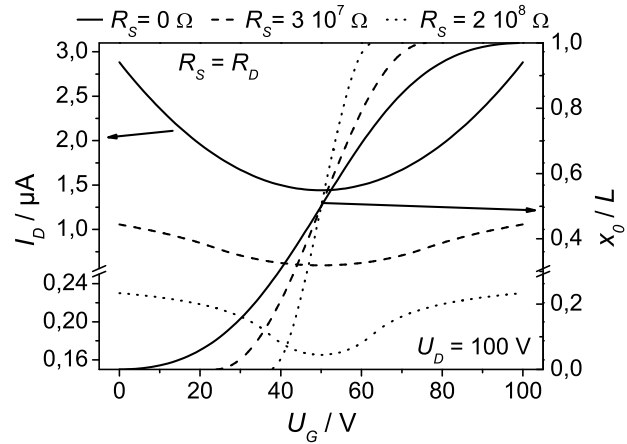
Abbildung 4.6: Ersatzschaltbild eines Transistors mit konstanten Widerständen an Source und Drain. Die Widerstände an Source (R_S) und Drain (R_D) sind in Reihe zum Transistorkanal geschaltet.

$$\begin{aligned} U_{G,\text{eff}} &= U_G - R_S \cdot I_D \\ U_{D,\text{eff}} &= U_D - (R_S + R_D) \cdot I_D \end{aligned} \quad (4.1)$$

Der Einfluss der Widerstände auf das Bauteilverhalten ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Die Berechnungen sind für ein Bauteil mit gleichen Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern von $\mu_e = \mu_h = 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Kanaldimensionen von $W = 8 \text{ mm}$ und $L = 100 \text{ }\mu\text{m}$ und einer Gatekapazität von $C = 7,2 \text{ pF cm}^{-2}$ durchgeführt. Schwellspannungen wurden vernachlässigt. In Abbildung 4.7a ist das Potential über den Transistor bei konstanter Drainspannung ($U_D = 100 \text{ V}$) und Variation der Gatespannung zwischen 0 V und U_D gezeigt. Für die Berechnung wurden konstante Widerstände von $R_S = R_D = 10^8 \text{ }\Omega$ angenommen. Eingezeichnet sind die Spannungsabfälle über den Kontaktwiderständen (graue Bereiche) und über dem Kanal (weißer Bereich). Die Summe der Spannungsabfälle entspricht stets der Drainspannung. Da für beide Kontakte der gleiche Widerstand angenommen ist und durch die Widerstände der gleiche Strom fließt, fällt über R_S immer die gleiche Spannung ab wie über R_D . Aufgrund der Abhängigkeit des Kanalwiderstands von der Gatespannung variiert der Spannungsabfall über den Kanal relativ zum Abfall über den Kontakten.



(a)



(b)

Abbildung 4.7: Einfluss konstanter Kontaktwiderstände auf die Transfercharakteristik ambipolarer Transistoren. In (a) ist der berechnete Spannungsabfall über einen Transistor bei Annahme konstanter Widerstände an Source und Drain gezeigt. Abbildung (b) zeigt die berechnete Transfercharakteristika und spannungsabhängige Position der Rekombinationszone in Abhängigkeit der Gatespannung. Die Charakteristika sind für verschiedene konstante Kontaktwiderstände berechnet.

Abbildung 4.7b zeigt berechnete Transferkennlinien und die Position der Rekombinationszone während der Variation der Gatespannung bei konstanter Drainspannung. Mit zunehmenden Widerständen an Source und Drain nimmt der Strom durch das Bauteil ab. Dies ist auf den zunehmenden Gesamtwiderstand der Reihenschaltung zurückzuführen. Der Verlauf der Rekombinationszone zeigt, dass mit zunehmenden Widerständen an Source und Drain das Spannungsfenster, in dem die Rekombinationszone durch den Kanal läuft und somit beide Ladungsträgersorten im Kanal akkumuliert werden, schmaler wird. Der Grund hierfür ist, dass sich durch die Korrektur der Drain- und Gatespannung die Spannungen ändern, bei denen ambipolares Verhalten auftritt. In der gezeigten Kennlinie bedeuten höhere Kontaktwiderstände eine Reduktion der Gatespannung, bei der der Linearbereich für die Elektronenleitung und damit das Aussetzen des Leuchtens erreicht wird von $U_G > U_D$ im widerstandsfreien Bauteil auf $U_G > U_D - R_D I_D$ unter Berücksichtigung der Kontaktwiderstände. Im Bereich kleiner Gatespannungen kommt es trotz positiver Spannungen an Source und Drain zur unipolaren Löcherleitung im Linearbereich. Dieses Regime tritt auf, da bei hohen Drainströmen und damit einem hohen Spannungsabfall am Sourcekontakt die Bedingung für den Linearbereich der Löcherakkumulation ($U_{G,eff} = U_G - I_D R_S < 0V$) erfüllt werden kann. Demnach tritt auch bei niedrigen Gatespannungen ein Bereich auf, in dem kein Leuchten stattfinden kann.

Für anorganische Feldeffekttransistoren ist das Modell konstanter Injektionswiderstände von Bedeutung und der Widerstand wird mit Hilfe der Kanallängenvariation untersucht [115]. Im Fall organischer Transistoren können konstante Injektionswiderstände jedoch lediglich ein einfaches Modellsystem bieten, um den prinzipiellen Einfluss von Injektionsbarrieren auf das Verhalten des gesamten Bauteils abzuschätzen. Sie beschreiben jedoch das tatsächliche Bauteilverhalten nicht ausreichend: Ein literaturbekanntes Merkmal injektionsbegrenzter Transistoren, das auch in Abschnitt 4.1 für den F8BT-basierten OLEFET beobachtet wurde, ist der nichtlineare Anstieg des Drainstroms in der Ausgangskennlinie ($|U_G| > U_{th}$) im Bereich kleiner Drainspannungen.

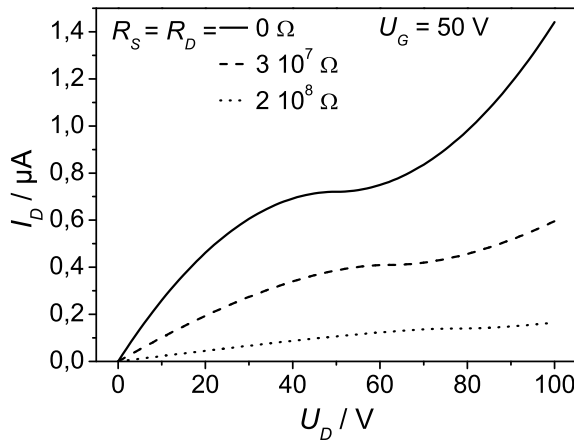


Abbildung 4.8: Ausgangskennlinien bei $U_G = 50\text{ V}$ und unterschiedlichen konstanten Kontaktwiderständen an Source und Drain. Für den Widerstand an Source und Drain wurde jeweils der gleiche Wert verwendet. Die Berechnung wurde für verschiedene Werte der Widerstände durchgeführt.

gen [114, 116]. Abbildung 4.8 zeigt Ausgangskennlinien, die nach dem Modell mit konstanten Widerständen an Source und Drain berechnet wurden. Im Bereich kleiner Drainspannungen steigt der Strom linear mit der Drainspannung an. Eine nichtlineare Abhängigkeit ist nicht zu erkennen. Der Grund hierfür ist, dass im Linearbereich der Ausgangskennlinie bei einer konstanten Gatespannung auch der Kanalwiderstand konstant ist. Durch die Reihenschaltung von Widerständen und dem Transistorkanal verändert sich zwar der Gesamtwiderstand, die Strom-Spannungs-Charakteristik der Schaltung bleibt jedoch linear. Das nichtlineare Verhalten in realen, kontaktlimitierten Bauteilen (vgl. Abbildung 4.1) ist darauf zurückzuführen, dass Injektionsbarrieren an Metall-Halbleiter-Grenzflächen zu einer nichtlinearen Strom-Spannungs-Charakteristik führen, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben ist und experimentell für die Ladungsträgerinjektion in unipolare OFETs nachgewiesen wurde [114, 116]. Für die Beschreibung realer OFETs muss somit ein spannungsabhängiger Widerstand an der Source- und Drainelektrode berücksichtigt werden.

4.2.2 Implementierung von Injektionsbarrieren

Mit der Annahme konstanter Widerstände an Source und Drain kann das Verhalten injektionsbegrenzter OFETs nicht hinreichend beschrieben werden. Im Folgenden wird gezeigt, wie ein Modell für die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Grenzfläche zwischen dem organischen Halbleiter und einem Metall in das ambipolare Transistormodell integriert werden kann.

Die Implementierung der Injektionsbarrieren wird für die Top-Contact-Bottom-Gate- bzw. Top-Gate-Bottom-Contact-Geometrie vorgenommen. Wie in Abbildung 3.6 auf Seite 40 gezeigt ist, sind in beiden Transistoraufbauten die injizierenden Kontakte durch den organischen Halbleiter vom Gate-Isolator räumlich getrennt. Demnach kann das elektrische Feld zwischen dem injizierenden Kontakt und dem Gate die Ladungsträgerinjektion unterstützen [114]. Für die Implementierung der Injektionsbarrieren wird ein modifizierter Transistoraufbau angenommen, wie er in Abbildung 4.9a gezeigt ist. Unterhalb von Source und Drain werden Äquipotentialflächen angenommen, die im Folgenden als virtueller Sourcekontakt S' bzw. virtueller Drainkontakt D' bezeichnet werden. Die virtuellen Elektroden bilden mit den realen Elektroden eine Diode. Für die Strom-Spannungs-Charakteristik der Diode wird das Modell von Scott und Malliaras (siehe Gleichung 2.9 auf Seite 13) angenommen. Wie bereits in Abschnitt 2.2 ausführlich beschrieben wurde, ist das Mo-

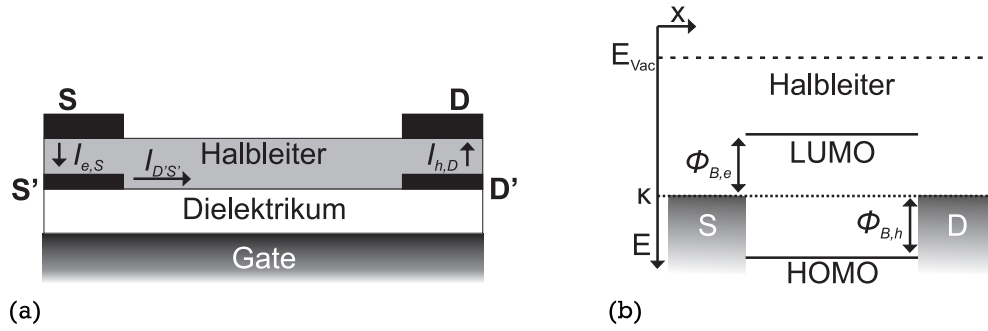


Abbildung 4.9: Grafische Darstellung einiger Modellannahmen für die Einbindung von Injektionsbarrieren in das Transistormodell. (a) Für die Einbindung von Injektionsbarrieren in das Transistormodell werden unterhalb von Source und Drain die Äquipotentialflächen S' und D' angenommen, die mit den Kontakten eine Diode bilden. In (b) ist die schematische Darstellung der energetischen Verhältnisse an den injizierenden Kontakten dargestellt. Am Sourcekontakt muss die Barriere $\Phi_{B,e}$ für die Elektroneninjektion, am Drainkontakt $\Phi_{B,h}$ für die Löcherinjektion beachtet werden.

dell speziell für die Verhältnisse an der Metall-Organik-Grenzfläche entwickelt und konnte für eine solche Grenzfläche experimentell verifiziert werden. Da für die Diodencharakteristik ausschließlich das Modell für die Beschreibung der Injektion verwendet wird, wird angenommen, dass der Strom in der Diode durch die Ladungsträgerinjektion dominiert wird und die Raumladungsbegrenzung des Stroms im Halbleitervolumen vernachlässigbar ist. Für organische Dioden ist bekannt, dass für Injektionsbarrieren im Bereich von 0,5 eV und trotz Halbleiterdicken von 10 μm , die Barrieren das Bauteilverhalten stark beeinflussen [32]. In dem hier beschriebenen Bauteil liegen die Injektionsbarrieren im Bereich von 1 eV und die Schichtdicke des Halbleiters beträgt weniger als 100 nm. Folglich kann von einem dominierenden Einfluss der Injektionslimitierung ausgegangen werden.

Der Ladungstransfer aus den virtuellen Elektroden in den Transistorkanal wird als widerstandsfrei angenommen. Die Berechnung geschieht eindimensional. In Analogie zu dem Modell für die Beschreibung der Verhältnisse im ambipolaren Transistorkanal wird eine starke Ladungsträgerrekombination angenommen und somit die Anwesenheit von Elektronen und Löchern an derselben Stelle im Halbleiter ausgeschlossen.

Abbildung 4.9b zeigt schematisch die energetischen Verhältnisse zwischen dem Source- und dem Drainmetall und dem organischen Halbleiter. Für die Darstellung wurde angenommen, dass die Austrittsarbeiten des Metalls und des Halbleiters gleich sind und sich somit keine Raumladungszone durch den Kontakt der Materialien ausbildet. Im Bauteilbetrieb bei Anlegen positiver Spannungen fließen die Elektronen aus dem Sourcekontakt zum Drain. Dem entsprechend muss für die Elektroneninjektion in das LUMO des Halbleiters die Barriere $\Phi_{B,e}$ überwunden werden. Die Injektion der Löcher in das HOMO des Halbleiters wird durch die Barriere $\Phi_{B,h}$ am Drain begrenzt. In beiden Fällen muss für die Ejektion der Ladungsträger keine Barriere berücksichtigt werden. Der Spannungsabfall in der Nähe des auslesenden Kontakts durch die Verarmung an Ladungsträgern wird implizit durch die verwendeten Shockley-Gleichungen berücksichtigt. Im ambipolaren Regime werden von beiden Elektroden Ladungsträger injiziert, die im Transistorkanal rekombinieren. Folglich muss sowohl am Source- als auch am Drainkontakt ein Spannungsabfall

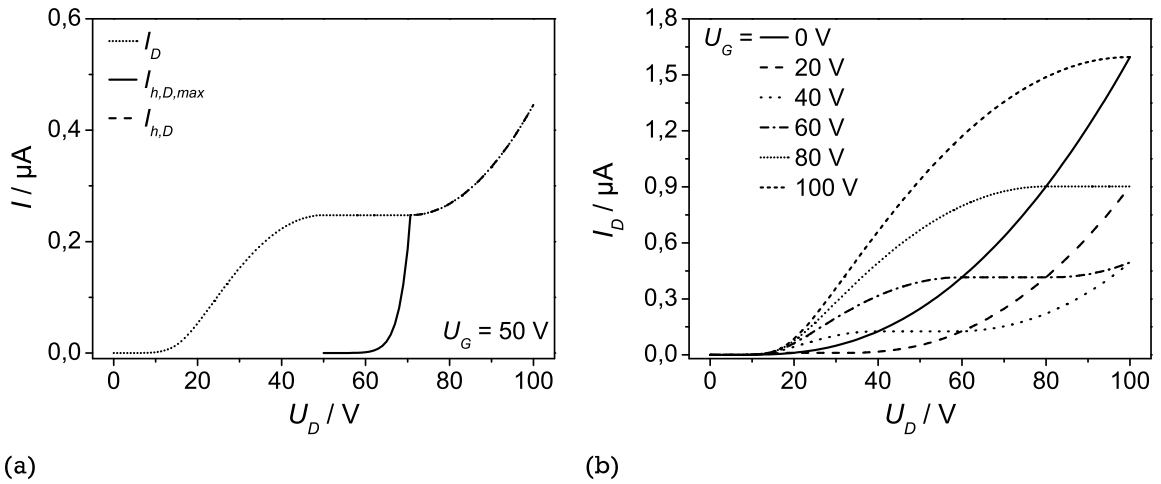


Abbildung 4.10: Einfluss von Injektionsbarrieren auf die Ausgangskennlinie ambipolarer OFETs. Abbildung (a) zeigt die berechnete Ausgangskennlinie für symmetrische Injektionsbarrieren für Elektronen und Löcher von $\Phi_{B,h} = \Phi_{B,h} = 1$ eV. Der eingezeichnete Strom $I_{h,D,max}$ entspricht dem virtuellen Löcherstrom, der bei den jeweiligen Potentialverhältnissen am Drainkontakt injiziert werden könnte. Abbildung (b) zeigt eine modellierte Ausgangskennlinienschar. Im Bereich kleiner Drainspannungen ist der nichtlineare Anstieg des Drainstroms zu erkennen.

berücksichtigt werden. Zusammenfassend werden somit im unipolaren n-Typ-Regime ein zusätzlicher Spannungsabfall am Sourcekontakt, im unipolaren p-Typ-Regime ein Spannungsabfall am Drainkontakt und im ambipolaren Bereich Spannungsabfälle an beiden Kontakten berücksichtigt.

Der Übergang aus z. B. dem unipolar n-leitenden in das ambipolare Regime geschieht unter Berücksichtigung der oben genannten Annahmen wie folgt: Durch den Transistorkanal wird der unipolare Elektronenstrom $I_{D'S'}$ getragen. Sobald die Potentialverhältnisse die Löcherinjektion am Drainkontakt erlauben ($U_D > U_G$), kann prinzipiell ein Löcherstrom injiziert werden. Ist dieser Strom kleiner als der Elektronenstrom, können die Löcher aufgrund der Annahme starker Rekombination nicht in den Halbleiter eindringen, sondern werden an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche durch die Elektronen eliminiert. Sobald $I_{h,D,max}$ gleich $I_{D'S'}$ wird, können die Löcher injiziert werden und das Bauteil befindet sich im ambipolaren Bereich. In diesem Bereich muss der Elektronenstrom gleich dem Löcherstrom sein und es kann in OLEFETs zu strahlender Ladungsträgerrekombination kommen.

Die Annahme der unendlich starken Ladungsträgerrekombination führt insbesondere beim Übergang aus dem ambipolaren Regime in die unipolaren Transportbereiche zu Abweichungen des Modells vom realen Verhalten. Diese Einschränkung wird in Abschnitt 4.4.2 diskutiert.

Das Vorgehen für die Berechnung des Übergangs aus dem unipolaren in den ambipolaren Bereich ist an der Ausgangskennlinie in Abbildung 4.10a verdeutlicht. Für die Berechnung wurden die gleichen Parameter wie in Abschnitt 4.2.1 benutzt. Als Injektionsbarrieren wurden symmetrische Barrieren für Elektronen und Löcher mit $\Phi_{B,h} = \Phi_{B,e} = 1$ eV verwendet. Im Bereich kleiner Drainspannungen ($U_D < U_G$) wird von der Sourceelektrode ein unipolarer Elektronenstrom injiziert und fließt durch den Transistorkanal zum Drain. Der Strom und das Potential $U_{S'}$ werden aus der Bedingung berechnet, dass der Strom im Transistorkanal gleich dem Strom über die Injektionsbarriere sein muss ($I_{e,S} = I_{D'S'}$). Aufgrund des nichtlinearen Widerstands für die Elektroneninjektion steigt

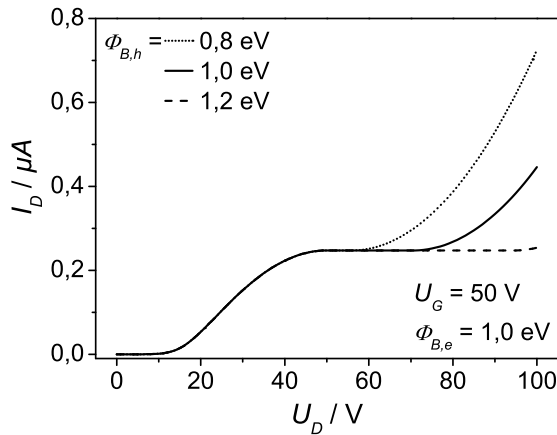


Abbildung 4.11: Einfluss der Injektionsbarrieren auf das Sättigungsverhalten des Transistors. Mit steigender Barriere für die Löcherinjektion vergrößert sich der Bereich der Stromsättigung und das Einsetzen des ambipolaren Ladungstransports verschiebt sich zu höheren Drainspannungen.

der Strom nahe $U_D = 0\text{ V}$ exponentiell an. Sobald die Drainspannung größer als die Gatespannung wird, sättigt der Elektronenstrom, da der Kanal in der Nähe des Drains an Ladungsträgern verarmt. Die abfließenden Elektronen werden durch das Halbleitervolumen zum Drainkontakt transportiert. Gleichzeitig ist ab dem Sättigungspunkt prinzipiell die Löcherinjektion möglich ($U_G - U_D < 0\text{ V}$), wie durch den eingezeichneten Löcherstrom $I_{h,D,\max}$ angezeigt ist. Solange dieser Strom jedoch kleiner als der Sättigungsstrom der Elektronenleitung ist, können die Löcher wegen der Annahme starker Rekombination nicht in den Halbleiter eindringen. In diesem Sättigungsbereich steigt der Strom trotz steigender Spannung nicht weiter an und die zusätzlich angelegte Spannung ($U_D - U_G$) fällt über den Verarmungsbereich nahe der Drainelektrode ab [112]. Dieser Spannungsabfall unterstützt die Löcherinjektion aus dem Drainkontakt und der virtuelle Löcherstrom $I_{h,D,\max}$ steigt mit steigender Drainspannung kontinuierlich an. Sobald $I_{h,D,\max}$ gleich dem Elektronenstrom ist, können die Löcher in den Halbleiter eindringen und der Drainstrom steigt weiter an. Im ambipolaren Regime werden die Potentiale der virtuellen Elektroden und der Strom aus der Bedingung berechnet, dass alle Ströme im Kanal gleich sein müssen ($I_{e,S} = I_{D'S'} = I_{h,D}$).

Zusätzlich zu der Ausgangskennlinie in Abbildung 4.10a ist in Abbildung 4.10b eine simulierte Ausgangskennlinienschar für unterschiedliche Gatespannungen gezeigt. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen für den kontaktlimitierten F8BT-Transistor (vgl. Abbildung 4.5) ist im Bereich kleiner Drainspannungen der nichtlineare Anstieg des Drainstroms zu erkennen. Das Modell kann somit dieses Merkmal kontaktlimitierter OFETs reproduzieren.

Der Verlauf des Drainstroms in den Ausgangscharakteristika in Abbildung 4.10b zeigt einen Sättigungsbereich für $U_D > U_G$, und erst bei $U_D \approx U_G + 20\text{ V}$ steigt der Strom durch das Einsetzen des ambipolaren Transportregimes wieder an. Das Auftreten dieses Sättigungsbereichs kommt durch die limitierte Löcherinjektion aufgrund der Injektionsbarriere am Drainkontakt zustande. Der Einfluss der Ladungsträgerinjektion auf den Sättigungsbereich ist in Abbildung 4.11 für verschiedene Injektionsbarrieren am Drain gezeigt. Die Barriere für die Elektroneninjektion am Sourcekontakt ist konstant gehalten. Mit steigender Barriere für die Löcherinjektion nimmt die Breite des Sättigungsbereichs und somit die Einsatzspannung des ambipolaren Bereichs zu. Für die höchste Barriere mit $1,2\text{ eV}$ ist nur noch ein schwacher Anstieg des Drainstroms bei hohen Drainspannungen um 100 V zu erkennen, der den Beginn des ambipolaren Bereichs anzeigt. Der ambipolare Bereich wird somit durch die größer werdende Barriere für die Löcherinjektion zu Spannungen verscho-

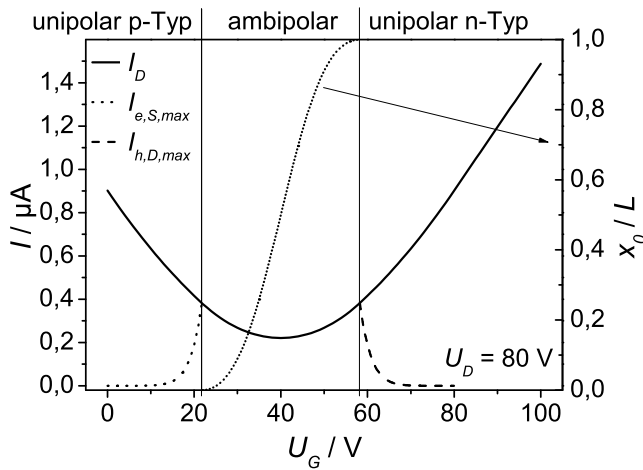


Abbildung 4.12: Berechnete Transferkennlinie eines ambipolaren OFETs mit symmetrischen Injektionsbarrieren von $\Phi_{B,h} = \Phi_{B,e} = 1$ eV. Dargestellt ist sowohl der Drainstrom als auch die maximal möglichen Ströme, die an den Kontakten injiziert werden können ($I_{e,S,max}$ und $I_{h,D,max}$). Darüber hinaus ist die berechnete spannungsabhängige Position der Rekombinationszone gezeigt.

ben, die jenseits des Arbeitsbereichs des Bauteils liegen. Analog kann durch Erhöhung der Barriere für die Elektroneninjektion der Einsatzpunkt der Elektronenleitung verschoben werden, so dass die Bauteilcharakteristik eine reine p-Typ-Charakteristik zeigt. Dieses Verhalten spiegelt gut die experimentelle Tatsache wider, dass über die Kontaktmetalle die Polarität des Transistors definiert werden kann [49, 63, 117].

In Abbildung 4.12 ist eine berechnete Transferkennlinie dargestellt. Wie bereits in der Ausgangskennlinie in Abbildung 4.10a sind auch hier die theoretisch ermittelten Strombeiträge veranschaulicht, die an den Kontakten injiziert werden können. Zusätzlich ist die Position der Rekombinationszone während der Variation der Gatespannung gezeigt. Im Bereich niedriger Gatespannungen ($U_G < 22$ V) befindet sich das Bauteil im Regime der unipolaren Löcherleitung. Der Elektronenstrom ist aufgrund der Injektionsbegrenzung bei den gegebenen Potentialverhältnissen zu gering, um in den Halbleiter injiziert zu werden (siehe gepunktete Linie in Abbildung 4.12). Für Gatespannungen größer als 22 V können die Elektronen von der Sourceelektrode injiziert werden und die Rekombinationszone entsteht am Sourcekontakt ($x_0 = 0$). Mit steigender Gatespannung durchläuft die Rekombinationszone den Transistorkanal und verschwindet bei $U_G = 58$ V am Drainkontakt ($x_0 = L$). Die Injektionswiderstände führen somit zu einer Verschmälerung des Gatespannungsbereichs, in dem ambipolarer Ladungstransport und Ladungsträgerrekombination auftreten. In dem anschließenden unipolaren n-Typ-Regime ist bis $U_G = U_D = 80$ V aufgrund der Potentialverhältnisse Löcherinjektion prinzipiell möglich, jedoch ist der Löcherstrom kontaktlimitiert, weshalb kein Leuchten zu erwarten ist. Oberhalb von 80 V wird das Bauteil im Linearbereich der Elektronenleitung betrieben.

Die Ergebnisse der Modellierung kontaktlimitierter OFETs zeigen, dass Injektionsbarrieren prinzipiell einen ähnlichen Einfluss auf das Bauteilverhalten haben wie Schwellspannungen. Wie im Abschnitt 2.3.2 beschrieben wurde, führen Schwellspannung zur Ausbildung eines Sättigungsbereichs durch die Akkumulation unbeweglicher Ladungen im Transistorkanal. Der Sättigungsbereich resultiert in eine Verschmälerung des ambipolaren Bereichs der Transferkennlinie. Hier konnte gezeigt werden, dass Injektionsbarrieren ebenfalls zur Ausbildung eines Sättigungsbereichs führen können. Im Gegensatz zur Schwellspannung, durch die ein behinderter Ladungstransport im Kanal berücksichtigt wird, ist hier der Grund für die Stromsättigung die Behinderung der Injektion der komplementären Ladungsträgersorte. Die behinderte Injektion reduziert den injizierten Strom

sobald Spannungsverhältnisse am Bauteil anliegen, die prinzipiell die Ladungsträgerinjektion ermöglichen. Wie die Schwellspannungen führen auch Injektionsbarrieren zur Verschmälerung des ambipolaren Bereichs. Im Unterschied zu den Schwellspannungen führen Injektionsbarrieren zu einem exponentiellen Anstieg des Drainstroms im Bereich kleiner Drainspannungen und zu einer Veränderung der Steigung des Drainstroms in den Charakteristika.

Zusammenfassend wurde in diesem Abschnitt gezeigt, wie eine durch Barrieren behinderte Injektion in das Shockley-Modell integriert werden kann. Hierzu wurden Äquipotentialflächen an der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche angenommen. Die Äquipotentialflächen bilden in dem Modell eine diodenähnliche Struktur mit Source und Drain seriell zum Transistorkanal. Das Modell spiegelt den nichtlinearen Anstieg des Drainstroms in der Ausgangskennlinie und den Wechsel vom ambipolaren zum unipolaren Bauteilverhalten bei unausgeglichene Injektionsverhältnissen wider. Beide Verhalten sind bekannte und experimentell verifizierte Merkmale injektionslimitierter OFETs.

4.3 Einfluss der Ladungsträgerinjektion auf das Bauteilverhalten

Bereits im Kapitel 4.1 konnte durch die Analyse der Ausgangskennlinie gezeigt werden, dass der F8BT-basierte Transistor durch die Ladungsträgerinjektion beeinflusst ist. Um diesen Einfluss weitergehend zu untersuchen, werden in diesem Abschnitt Ergebnisse von Bauteilen diskutiert, für die das Metall für die Source- und Drainkontakte variiert wurde. Bei sonst unverändertem Transistoraufbau wurde statt Gold Silber für die Kontakte verwendet. Die Austrittsarbeit von Silber beträgt ca. 4,3 eV (vgl. Abschnitt 3.1.2) und ist somit um etwa 0,4 eV kleiner als die Austrittsarbeit von Gold. Dementsprechend ist zu erwarten, dass die Elektroneninjektion aus den Silberkontakten in das F8BT mit einer kleineren Barriere verbunden ist als die Injektion aus den Goldkontakten. Umgekehrt sollte im Vergleich zu den Goldkontakten eine höhere Injektionsbarriere für die Löcherinjektion aus Silber in das F8BT vorliegen.

Abbildung 4.13 zeigt das Verhalten der Bauteile mit Silber- bzw. Goldkontakten am Beispiel des Drainstroms in Abhängigkeit der Gatespannung und der spannungsabhängigen Position der Rekombinationszone. In den Abbildungen 4.13a und b sind die experimentellen Ergebnisse der F8BT-Bauteile gezeigt. Die Abbildungen 4.13c und d zeigen Ergebnisse, die mit dem Modell berechnet wurden, das in Abschnitt 4.2.2 vorgestellt wurde. Für die Berechnung wurde die Summe der Injektionsbarrieren, die der Energielücke des Halbleiters entspricht, konstant auf einem Wert von 2 eV gehalten. Die Abnahme der Injektionsbarriere am Sourcekontakt $\Phi_{B,e}$ hat somit eine Zunahme der Barriere für die Löcherinjektion am Drain $\Phi_{B,h}$ zur Folge.

Der Verlauf des Drainstroms in Abbildung 4.13a zeigt, dass bei Verwendung von Silber statt Gold für die Ladungsträgerinjektion, die gesamte Kurve um ca. 15 V zu niedrigeren Gatespannungen verschoben wird. Demnach zeigt das Bauteil im elektronendominierten Bereich bei gleichen Spannungsverhältnissen einen höheren Strom bei Verwendung von Silber für die Kontakte. Im lochdominierten Bereich bei kleinen Gatespannungen wird der Strom durch die Verwendung von Silber reduziert. Dieses Verhalten kann mit Hilfe des entwickelten Modells beschrieben werden, wie die berechneten Transferkennlinien in Abbildung 4.13c zeigt. Mit abnehmender Barriere für die El-

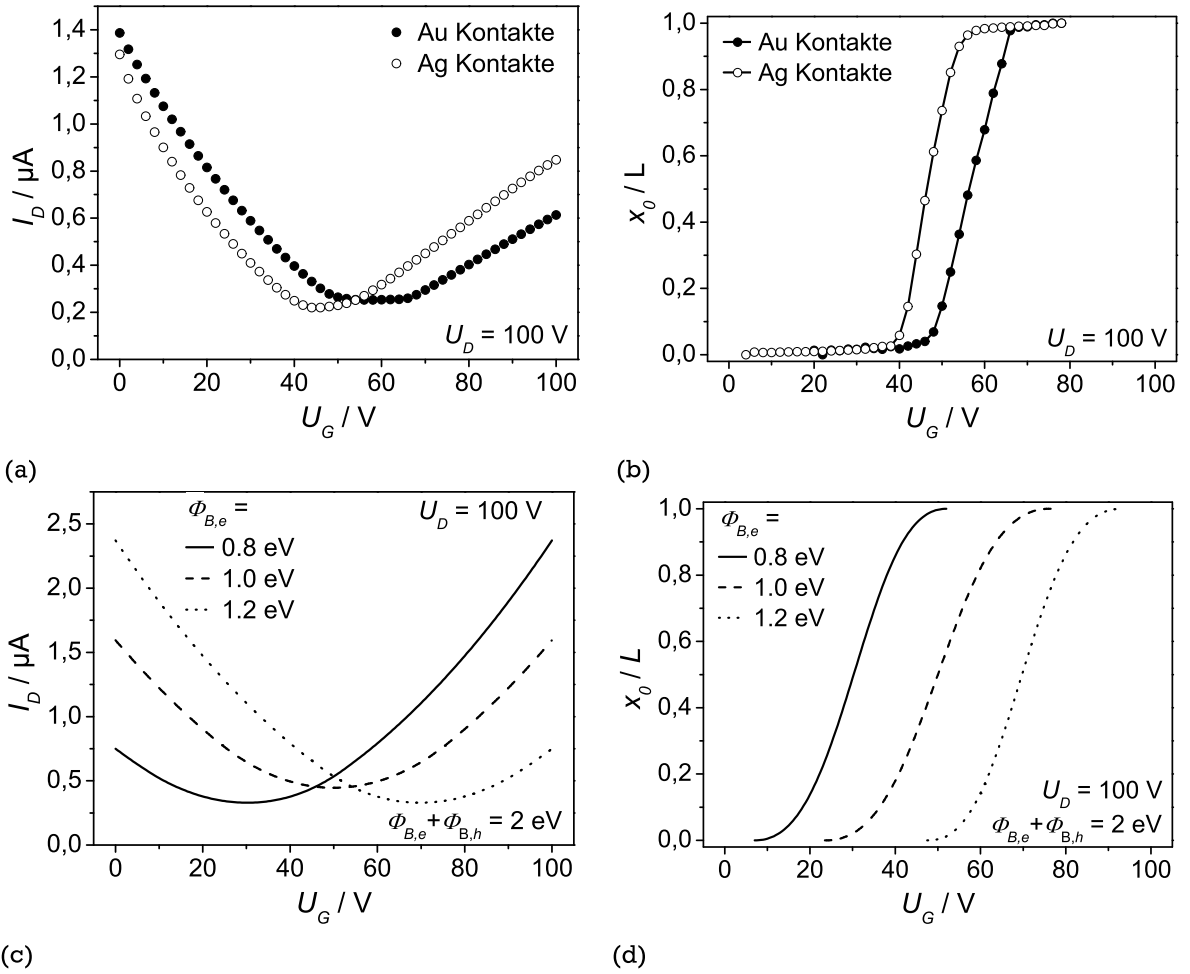


Abbildung 4.13: Auswirkung der Variation des Kontaktmetalls auf die Transferkennlinie und die spannungsabhängigen Position der Rekombinationszone eines ambipolaren OFETs. Die Abbildungen (a) und (b) zeigen experimentelle Ergebnisse leuchtender F8BT-Transistoren, in (c) und (d) sind zum Vergleich berechnete Kennlinien dargestellt. Untersucht wird zum einen die Transfercharakteristik bei $U_D = 100\text{ V}$ ((a) und (c)) sowie die spannungsabhängige Position der Rekombinationszone ((b) und (d)). (Bauteile: Gold / F8BT / PMMA / Gold bzw. Silber / F8BT / PMMA / Gold)

elektroneninjektion verschiebt sich das Minimum des Drainstroms zu niedrigeren Gatespannungen. Die Variation der Injektionsbarrieren durch die Wahl des Kontaktmetalls wird somit direkt durch den Drainstrom widerspiegelt, wie z. B. die Zunahme des Stroms im elektronendominierten Transportregime durch die Reduktion von $\Phi_{B,e}$ zeigt.

Der Verlauf der Rekombinationszone in Abbildung 4.13b zeigt, dass sich bei Verwendung von Silber statt Gold die Rekombinationszone bei kleineren Gatespannungen von der elektroneninjizierenden Elektrode ablöst. Die Leuchtzone durchläuft innerhalb eines vergleichbaren Spannungsintervals den Transistorkanal und erreicht bei ebenfalls kleineren Spannungen die löcherinjizierende Elektrode. Dieses Verhalten kann ebenfalls modelliert werden, wie in Abbildung 4.13d gezeigt ist. Je höher die Barriere für die Elektroneninjektion gewählt wird, desto höhere Gatespannungen sind nötig, bis die Rekombinationszone den Transistorkanal durchläuft.

Auch die spannungsabhängige Position der Rekombinationszone zeigt die Begünstigung der Elektronenleitung bei Abnahme der Barriere für die Elektroneninjektion: Bei niedrigen Gatespannungen wird das Bauteil von Löchern dominiert, die über die Barriere am Drain injiziert werden.

Tabelle 4.1: Geometrische Parameter, die für die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten verwendet wurden. Die Kanal- und Kontaktlänge wurden mittels optischer Mikroskopie vermessen, die Schichtdicken des F8BTs auf den Metallkontakten wurden mit Hilfe der Ellipsometrie bestimmt. Die höhere Schichtdicke des F8BTs in dem Bauteil mit Silberkontakten ist darauf zurück zu führen, dass das F8BT in diesem Bauteil bei einer niedrigeren Drehzahl der Lackschleuder abgeschieden wurde. Die höhere Schichtdicke äußert sich in einem schmaleren, ambipolaren Bereich. Die Verschiebung der Kurve, die in Abbildung 4.13 gezeigt ist, ist unabhängig von der Schichtdicke.

Kontaktmetall	Kanallänge / μm	Kontaktlänge/ μm	Dicke F8BT / nm
Gold	100	140	50
Silber	125	130	70

Wird die Gatespannung erhöht, unterstützt das Feld zwischen Source und Gate die Elektroneninjektion. Sobald das elektrische Feld einen Elektronenstrom erlaubt, der gleich dem Löcherstrom durch den Kanal ist, können die Elektronen injiziert werden und die Rekombinationszone bildet sich aus. Bei weiterer Erhöhung der Gatespannung läuft die Rekombinationszone durch den Kanal. Der Elektronenstrom, der an Source injiziert werden kann, hängt neben dem Gatepotential exponentiell von der Höhe der Barriere ab (siehe Gleichung 2.9 auf Seite 13). Je niedriger die Barriere ist, desto mehr Strom kann über den Kontakt bei gleichen Potentialverhältnissen fließen. Demnach wird die Gatespannung, bei der Elektroneninjektion und damit das Ausbilden der Rekombinationszone stattfindet, mit abnehmender Barriere für die Elektroneninjektion zu kleineren Werten verschoben. Gleichzeitig kommt es zur Verschlechterung der Verhältnisse für die Löcherinjektion, wodurch die Gatespannung, bei der die Rekombinationszone den Drainkontakt erreicht, ebenfalls zu niedrigeren Werten verschoben wird.

Neben der Verschiebung des ambipolaren Bereichs wird aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit des Stroms von den Injektionsbarrieren der Verlauf der Rekombinationszone verzerrt. Hierdurch verlaufen die in Abbildung 4.13d gezeigten $x_0(U_G)$ -Charakteristika nicht parallel, sondern für $\Phi_{B,e} = 0,8\text{ eV}$ ist im Bereich der Drainelektrode ($x_0 = L$) und für $\Phi_{B,e} = 1,2\text{ eV}$ im Bereich der Sourceelektrode eine Verzerrung der Charakteristik zu erkennen. In dem dargestellten Parameterraum ist die Verzerrung jedoch klein im Vergleich zur Verschiebung des ambipolaren Bereichs.

Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den simulierten Daten in Abbildung 4.13 zeigt, dass das entwickelte Modell die Charakteristik der Bauteile qualitativ gut beschreiben kann. Für die quantitative Analyse wurde das Modell an die Charakteristika von Bauteilen mit Gold- bzw. Silberkontakten angepasst. Als feste Parameter wurden die geometrischen Bauteildimensionen und elektrischen Konstanten der Materialien verwendet, die in Abschnitt 3 und Tabelle 4.1 beschrieben sind. Für die relative Dielektrizitätskonstante des F8BT wurde ein Wert von 2,94 verwendet, der aus einer Ellipsometermessung bestimmt wurde. Für die Volumenbeweglichkeit beider Ladungsträger wurde im F8BT $10^{-3}\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ [118] und für die Gesamtzustandsdichte N_0 ist 10^{22} cm^{-3} angenommen [30]. Für die Anpassung wurden die Feldeffektbeweglichkeiten und die Injektionsbarrieren variiert.

Abbildung 4.14a zeigt die experimentellen Ergebnisse eines Bauteils mit Goldkontakten zusammen mit simulierten Charakteristika. Die angepassten Modellparameter sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Das angepasste Modell zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den expe-

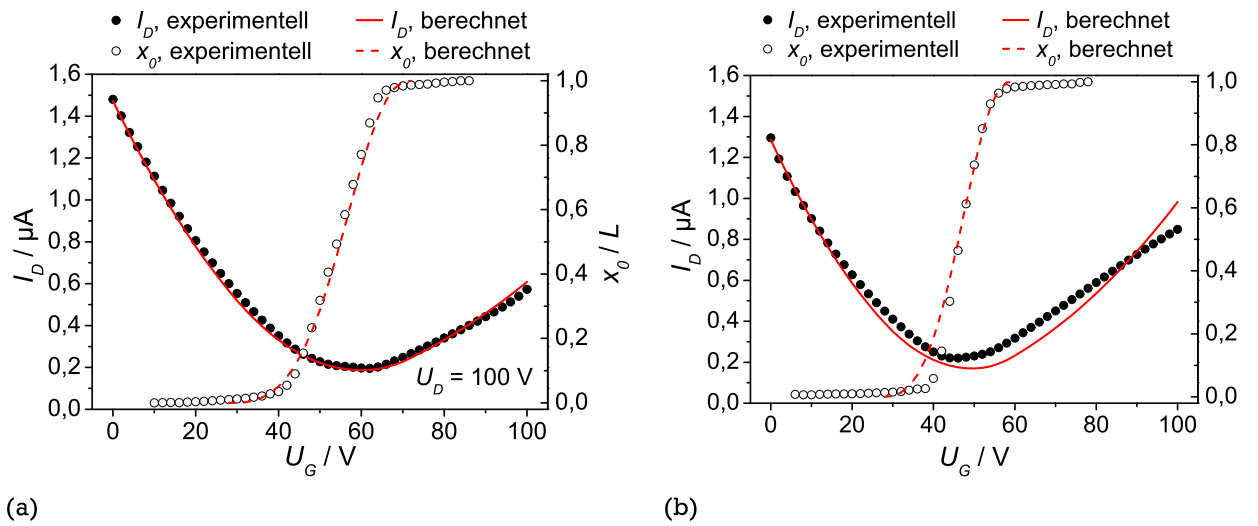


Abbildung 4.14: Anpassung des numerischen Modells mit implementierten Injektionsbarrieren an die experimentellen Ergebnisse. In (a) sind die Charakteristika eines Bauteils mit Goldkontakten für die Ladungsträgerinjektion, in (b) eines Bauteils mit Silberkontakten gezeigt. (Bauteile: Gold (50 nm) / F8BT (50 nm) / PMMA (430 nm) / Gold (25 nm) und Silber (50 nm) / F8BT (70 nm) / PMMA (430 nm) / Gold (25 nm).

rimentellen Daten. Sowohl der Verlauf des Drainstroms als auch die spannungsabhängige Position der Rekombinationszone können mit dem gleichen Parametersatz gut reproduziert werden. Für die Anpassung wurde der Einfluss von Schwellspannungen, die die Akkumulation unbeweglicher Ladungsträger berücksichtigen, vernachlässigt. Die Feldeffektbeweglichkeit der Löcher ist mit $1,16 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ höher als die der Elektronen, die $4,3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beträgt. In der Literatur werden je nach verwendeter Bauteilgeometrie Beweglichkeiten von $7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [13] bis $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [62] angegeben. Die hier berechneten Kennwerte sind mit den Literaturwerten vergleichbar. Die Barrieren für die Injektion der Elektronen bzw. Löcher sind mit 1,07 eV bzw. 1,08 eV recht ausgeglichen. Die Summe der Injektionsbarrieren sollte der Energielücke des Halbleiters entsprechen, die 2,6 eV beträgt und somit von dem Modell unterschätzt wird. Mögliche Ursachen für diese Unterschätzung sind Abweichungen zwischen dem angenommenen Ionisationspotential und der Elektronenaffinität zur energetischen Lage der Niveaus, die für die Ladungsträgerinjektion relevant sind.

Abbildung 4.14b zeigt eine Anpassung des Modells an die experimentellen Charakteristika eines Bauteils mit Silberkontakten. Die Modellanpassung zeigt eine recht gute Übereinstimmung für die spannungsabhängige Position der Rekombinationszone, während der simulierte Strom insbesondere im Bereich der Elektronenakkumulation von den experimentellen Daten abweicht. Die

Tabelle 4.2: Zusammenstellung der Parameter, für die in Abbildung 4.14 gezeigte Anpassung des entwickelten Modells an die experimentellen Daten. Da die experimentellen Ergebnisse des Goldbauteils besser mit dem Modell reproduziert werden können, sind die Feldeffektbeweglichkeiten, die für das Goldbauteil bestimmt wurden, mit einer höheren Genauigkeit angegeben.

Kontaktmetall	$\mu_e / \text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\mu_h / \text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\Phi_{B,e} / \text{eV}$	$\Phi_{B,h} / \text{eV}$
Gold	$4,3 \times 10^{-4}$	$1,16 \times 10^{-3}$	1,07	1,08
Silber	9×10^{-4}	$2,1 \times 10^{-3}$	0,98	1,09

Bauteilparameter, die aus der Anpassung gewonnen wurden, sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Im Vergleich zu den Parametern des Bauteils mit Goldkontakten sind die Feldeffektbeweglichkeiten für das Silberbauteil mit weniger Nachkommastellen angegeben, da der Fehler bei der Anpassung des Modells an die experimentellen Daten eine genauere Abschätzung nicht ermöglicht hat. Die Barriere für die Elektroneninjektion ist in dem Silberbauteil kleiner als im Goldbauteil. Diese Beobachtung stimmt mit der erwarteten Variation der Barrierenhöhe im Rahmen des Mott-Schottky-Modells überein. Die Barriere für die Löcherinjektion ist in etwa gleich groß in beiden Bauteilen. Theoretisch wäre eine höhere Löcherbarriere im Silberbauteil zu erwarten als die hier berechnete. Die größere Differenz der Barrieren für die Elektronen- und Löcherinjektion zeigt jedoch deutlich die begünstigte Elektroneninjektion im Silberbauteil im Vergleich zu dem Bauteil mit den Goldkontakten.

Sowohl für die Anpassung des Modells an die Charakteristika des OLEFETs mit Silberkontakten, als auch für die an das Bauteil mit Goldkontakten können die Schwellspannungen für den Ladungstransport an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche vernachlässigt werden. Dies zeigt, dass das Bauteilverhalten stark von der Ladungsträgerinjektion dominiert ist und dass die Schwellspannungen gegenüber der behinderten Ladungsträgerinjektion vernachlässigbar sind. Grundsätzlich sollte hieraus jedoch nicht gefolgert werden, dass die Bauteile frei von Schwellspannungen sind.

Durch die Variation der Kontaktmetalle konnte gezeigt werden, dass die F8BT-basierten OLEFETs stark durch die Ladungsträgerinjektion beeinflusst sind. Neben dem experimentellen Befund konnte dieses Ergebnis durch die Anpassung des entwickelten Modells für kontaktbegrenzte OFETs bestätigt werden. Die Tatsache, dass die Schwellspannungen bei der Beschreibung der Bauteile vernachlässigt werden können, zeigt den dominierenden Einfluss der Ladungsträgerinjektion in diesen Bauteilen.

4.4 Kritische Analyse der Modellannahmen

Das entwickelte Modell für die Implementierung des nichtlinearen Injektionswiderstands in den Transistorkanal zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Bauteilcharakteristika. Für die Berechnung wurden jedoch Annahmen getroffen, durch die physikalische Prozesse vereinfacht dargestellt werden. Diese Annahmen werden im Folgenden diskutiert.

4.4.1 Flächige Ladungsträgerinjektion

Für die Berechnung der Ladungsträgerinjektion über die Metall-Halbleiter-Grenzfläche wurden in dem oben beschriebenen Modell Äquipotentialflächen an der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche angenommen. Die Äquipotentialflächen führen zu einer Ladungsträgerinjektion, die gleichmäßig über die gesamte Fläche des injizierenden Kontakts stattfindet. Im Gegensatz zu dieser Annahme kann es in realen Bauteilen zu einer Potentialvariation unterhalb des Kontakts kommen. Der Grund für diese Potentialvariation ist der laterale Widerstand für den Ladungstransport aus dem Kontaktbereich in den Transistorkanal. Ist der laterale Transportwiderstand relativ zum spezifischen Injektionswiderstand groß, ist mit einem hohen Potentialabfall unterhalb des Kontakts zu rechnen.

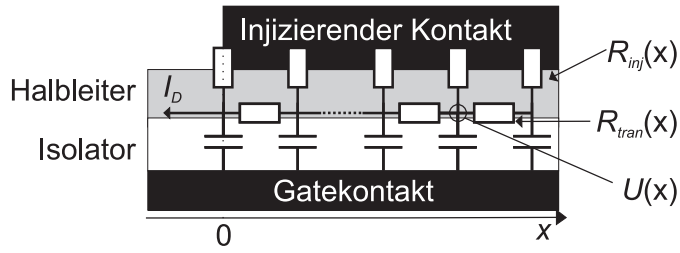


Abbildung 4.15: Skizze des Modells, das für die Simulation des Einflusses des lateralen Transportwiderstands R_{tran} auf die Ladungsträgerinjektion verwendet wurde. Mit R_{inj} wird der Widerstand für die Ladungsträgerinjektion berücksichtigt.

Ist hingegen der Transportwiderstand kleiner als der spezifische Injektionswiderstand, ist ein vernachlässigbarer Potentialabfall und damit die Ausbildung einer Äquipotentialfläche zu erwarten. In diesem Abschnitt wird die Annahme der Äquipotentialflächen und der flächigen Ladungsträgerinjektion diskutiert. Hierzu werden Berechnungen vorgestellt, mit denen die Injektion getrennt vom Transistorkanal numerisch simuliert werden.

Für die Simulation der Ladungsträgerinjektion in einem Top-Contact-Bottom-Gate- oder Bottom-Contact-Top-Gate-Bauteil wurde ein Netzwerk aus Kondensatoren und Widerständen angenommen, wie es in Abbildung 4.15 gezeigt ist. An der Grenzfläche zwischen dem organischen Halbleiter und dem Isolator sind Knotenpunkte angenommen, auf die jeweils über den Injektionswiderstand R_{inj} und den davon auf der rechten Seite gelegenen Transportwiderstand R_{tran} Ladung fließen kann. Über den linken Transportwiderstand R_{tran} fließt Ladung auf den benachbarten Knotenpunkt oder in den Transistorkanal ab. Aus dem Kontakt wird ein konstanter Strom I_D in den Transistorkanal abgezogen, der über den Ladungsabfluss vom linken Knotenpunkt in Abbildung 4.15 berücksichtigt ist. Zur Beschreibung des Injektionsstroms wurde die Gleichung von Scott und Mal-liaras (Gleichung 2.9 auf Seite 13) verwendet, die ebenfalls für die Beschreibung der Injektion in dem Transistormodell verwendet wurde, das in Abschnitt 4.2 vorgestellt ist. Für den Ladungstransport an der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche wurde die Ladungsträgerdiffusion vernachlässigt und nur der Driftstrom nach Gleichung 4.2 berücksichtigt.

$$j_{tran} = e_0 q(x) \mu F(x) \quad (4.2)$$

Das Feld $F(x)$ ergibt sich aus der Potentialdifferenz und dem Abstand zwischen zwei Knotenpunkten, wobei das lokale Potential $U(x)$ durch die Ladungsträgerdichte $q(x)$ und die Gatekapazität C gegeben ist ($U(x) = e_0 q(x)/C$). Um die Ladungsträgerverteilung unter dem Kontakt im stationären Gleichgewicht zu berechnen, wird eine Anfangsverteilung der Ladungsträger angenommen. Ausgehend von der Ladungsträgerverteilung werden die Ströme zwischen den Knotenpunkten und für die Ladungsträgerinjektion berechnet, mit denen eine neue Ladungsträgerverteilung bestimmt werden kann. Für den ersten Knotenpunkt bei $x = 0$ wird das Abfließen des Drainstroms berücksichtigt. Die Iterationsschritte für die Berechnung werden so lange fortgesetzt bis ein Zustand erreicht ist, der möglichst nah am stationären Gleichgewicht ist, d. h. die Ladungsträgerverteilung zeitlich stabil ist.

In Abbildung 4.16 sind Ergebnisse der Kontaktberechnung zusammengestellt. Die Geometrie der simulierten Bauteile entspricht dem Aufbau der Probe mit den Goldkontakten, deren Charakteristik in Abbildung 4.14 im Vergleich zu dem Transistormodell gezeigt ist. Für die Injektion wurde eine Barriere von 1 eV, für die Volumen- und Feldeffektbeweglichkeit $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und für den

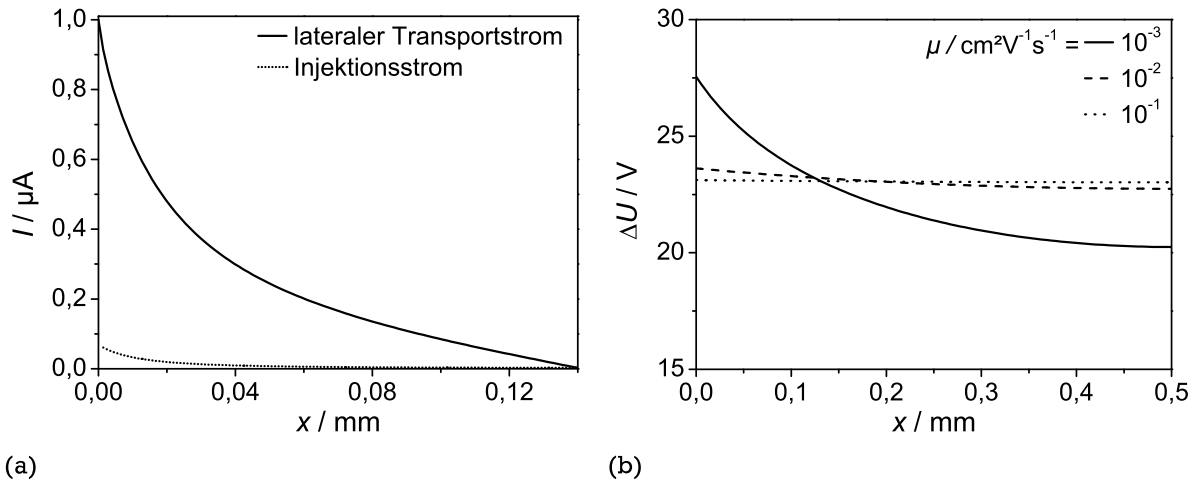


Abbildung 4.16: Ergebnisse der Simulation des Injektionsverhaltens im Kontaktbereich. In (a) ist der Injektions- und der laterale Transportstrom im Bereich des injizierenden Kontakts als Funktion des Ortes dargestellt. Bei $x = 0$ befindet sich die Kontaktkante zum Transistorkanal, an der der Drainstrom $I_D = 1 \mu\text{A}$ abfließt. Die Berechnung ist für eine Feldeffektbeweglichkeit von $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, eine Injektionsbarriere von $\Phi_B = 1 \text{ eV}$ und die Kontaktlänge des realen Bauteils aus Abschnitt 4.3 durchgeführt. (b) Mit zunehmender Feldeffektbeweglichkeit nimmt der laterale Spannungsabfall unterhalb des Kontakts ab und es stellt sich eine Äquipotentialfläche ein. Um die Reichweite des Effekts zu demonstrieren wurde hier eine Kontaktlänge von $500 \mu\text{m}$ angenommen.

Drainstrom, der in den Kanal abgezogen wird, $1 \mu\text{A}$ angenommen. Die Parameter sind vergleichbar mit denen, die für die experimentell realisierten Bauteile ermittelt wurden. In Abbildung 4.16a sind der Strom, der über die Metall-Halbleiter-Grenzfläche injiziert wird, und der laterale Strom für den Ladungstransport an der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche gezeigt. Der laterale Strom an der Stelle x entspricht dem integralen Injektionsstrom von x bis zum Ende des Kontakts ($x = 0,14 \text{ mm}$). Der Verlauf der Ströme zeigt, dass der Großteil des Stroms in der Nähe der Kontaktkante injiziert wird. 60% des gesamten injizierten Stroms stammen aus ca. 20% der Kontaktfläche. Jedoch werden auch aus dem gesamten Bereich unter der Elektrode Ladungsträger in den Transistorkanal abgezogen.

Maßgebend für den Vergleich des oben diskutierten Transistormodells und der hier gezeigten Kontaktsimulation ist jedoch nicht die Verteilung des Stroms, sondern die Potentialverteilung unter dem Kontakt. Diese Potentialverteilung ist für unterschiedliche Feldeffektbeweglichkeiten in Abbildung 4.16b gezeigt. Für die Feldeffektbeweglichkeit von $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ergibt sich an der Kontaktkante zum Transistorkanal ein Spannungsabfall von $\Delta U(x = 0) = \Delta U_{\text{Kante}} = 27,6 \text{ V}$, während der Spannungsabfall kleiner wird, je weiter der Injektionspunkt von der Kontaktkante entfernt ist. Wird die Feldeffektbeweglichkeit der Ladungsträger und dadurch der laterale Transportwiderstand bei gleich bleibendem Strom von $1 \mu\text{A}$ reduziert, wird der Strom aus einem größeren Kontaktbereich gezogen. Dadurch nimmt der Spannungsabfall an der Kontaktkante ab, während in dem Kontaktbereich, der weiter vom Kanal entfernt ist, der Spannungsabfall zunimmt. Für hohe Feldeffektbeweglichkeiten ist der Potentialverzerrung unterhalb des Kontakts vernachlässigbar und es bildet sich eine Äquipotentialfläche aus. Dieses Verhalten ist in Abbildung 4.16b für die Feldeffektbeweglichkeit von $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ erkennbar.

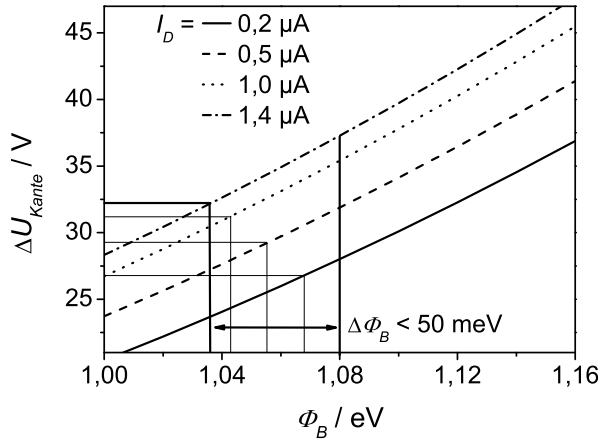


Abbildung 4.17: Spannung an der Kante zum Transistorkanal ΔU_{Kante} in Abhängigkeit der Injektionsbarriere Φ_B . ΔU_{Kante} ist für verschiedene Drainströme dargestellt. Die Linien kennzeichnen die Abweichung zwischen dem Spannungsabfall bei vernachlässigtem lateraler Transportwiderstand und Annahme einer Feldeffektbeweglichkeit, die dem Wert aus dem Transistorkanal entspricht. Die Berechnung ist für die Parameter durchgeführt worden, die für die Löcherinjektion in dem Bauteil mit F8BT als Halbleiter und Goldkontakten ermittelt wurden (vgl. Abschnitt 4.3).

Beim Vergleich des Spannungsabfall an der Kante zum Transistorkanal ΔU_{Kante} für die verschiedenen Beweglichkeiten in Abbildung 4.16b wird deutlich, dass das Modell der Äquipotentialfläche den Spannungsabfall ΔU_{Kante} unterschätzt. Für den Fall einer Feldeffektbeweglichkeit von $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, die dem Wert des Transistorkanals entspricht, fällt an der Kontaktkante deutlich mehr Spannung ab als im Fall der Äquipotentialfläche. Diese Unterschätzung von ΔU_{Kante} bei Vernachlässigung des lateralen Transportwiderstands führt bezüglich der extrahierten Injektionsbarrieren in Abschnitt 4.3 zu einer Überschätzung der Barrieren. Der Grund hierfür ist, dass der Spannungsabfall für den lateralen Ladungstransport, der im realen Bauteil auftritt, bei der Modellannahme einer Äquipotentialfläche in Form eines höheren Spannungsabfalls für die Injektion und folglich als höhere Barriere in die berechneten Parameter eingeht.

Um den Betrag des Fehlers bei der Berechnung der Injektionsbarrieren abzuschätzen, ist in Abbildung 4.17 der Spannungsabfall an der Kontaktkante zum Transistorkanal ΔU_{Kante} in Abhängigkeit der Injektionsbarriere bei unterschiedlichen Drainströmen gezeigt. Für die Berechnung ist der laterale Transportwiderstand berücksichtigt. Die Parameter entsprechen denen für die Löcherinjektion und -leitung des F8BT-Bauteils mit den Goldkontakten aus Abschnitt 4.3, die Ströme entsprechen denen aus der Transfercharakteristik, an die das Transistormodell angepasst wurde. Mit zunehmender Injektionsbarriere nimmt der Spannungsabfall an der Kontaktkante zu, der nötig ist, um den Strom aus dem Kontakt zu ziehen.

Zusätzlich wurde der Spannungsabfall für die Ladungsträgerinjektion bei Annahme einer Äquipotentialfläche und einer Barriere von $\Phi_{B,h} = 1,08 \text{ eV}$ berechnet. Aus der Potentialdifferenz ΔU_{Kante} bei Berücksichtigung und Vernachlässigung des lateralen Transportwiderstands kann der Fehler der berechneten Barriere abgeschätzt werden. Dieses Vorgehen ist in Abbildung 4.17 durch die eingezeichneten Linien angedeutet. Für den gleichen Strom ist im Fall der Äquipotentialfläche ein kleinerer Spannungsabfall am Kontakt nötig. Im Fall des höchsten Drainstroms von $I_D = 1,4 \mu\text{A}$ fällt beispielsweise an der Kontaktkante statt 37V bei Berücksichtigung des lateralen Transports nur 32V bei Annahme der Äquipotentialfläche ab. Unter der Annahme, dass bei der Modellanpassung der Potentialabfall am Kontakt ΔU_{Kante} korrekt beschrieben wird, kann anhand der Kennlinie abgeschätzt werden, dass die tatsächliche Barriere im Bauteil 1,036 eV beträgt. Bei der Anpassung der experimentellen Daten in Abschnitt 4.3 wird also die Injektionsbarriere um weniger als 50 meV unterschätzt.

Die Simulation des Kontaktbereichs bei Berücksichtigung des lateralen Transportwiderstands hat gezeigt, dass es unterhalb des Kontakts zu einer Potentialverzerrung kommen kann und deshalb die Annahme einer Äquipotentialfläche nur eingeschränkt gerechtfertigt ist. Grundsätzlich findet jedoch in dem hier relevanten Parameterraum die Ladungsträgerinjektion über die gesamte Kontaktfläche statt. Bei Zunahme der Feldeffektbeweglichkeit und damit abnehmenden lateralen Transportwiderständen nähert sich die Potentialverteilung der Äquipotentialfläche an. Für die berechneten Kennwerte in Abschnitt 4.3 kann der Fehler durch die Annahme der Äquipotentialflächen auf weniger als 50 meV abgeschätzt werden.

4.4.2 Starke Rekombination und eindimensionale Beschreibung

Das oben vorgestellte Modell kann prinzipiell den Verlauf des Drainstroms und die spannungsabhängige Position der Rekombinationszone im ambipolaren Transportregime gut beschreiben. Nicht korrekt dargestellt wird im Rahmen der getroffenen Annahmen der Bereich, in dem das Leuchten über einen gewissen Gatespannungsbereich an den Kontakten lokalisiert ist. Abbildung 4.18 zeigt die experimentell bestimmte Lumineszenzintensität und die spannungsabhängige Position der Rekombinationszone für ein Bauteil mit Goldkontakten. Außerdem ist der theoretisch bestimmte Verlauf der Rekombinationszone gezeigt. Grau hinterlegt sind die Bereiche, in denen die theoretischen Ergebnisse nicht mit den experimentellen übereinstimmen. Theoretisch ist ein plötzliches Aussetzen des Leuchtens beim Übergang in die unipolaren Transportregime zu erwarten, während experimentell ein stetiges Abklingen zu beobachten ist.

Der Grund, dass in dem Modell die Lumineszenz abrupt aussetzt, sobald die Rekombinationszone den Kontakt erreicht, ist die Begrenzung der Injektion einer Ladungsträgersorte bei den gegebenen Potentialverhältnissen aufgrund einer hohen Injektionsbarriere. Wegen der Annahme unendlich starker Ladungsträgerrekombination kann der injektionsbegrenzte Strom nicht mehr in den Halbleiter eindringen, sondern wird an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche nichtstrahlend eliminiert. Die Abweichung von Experiment und Theorie zeigt, dass die tatsächlichen Vorgänge in diesem Transportbereich von dem beschriebenen Prozess abweichen.

Ein Grund für die Abweichung von Experiment und Theorie ist die Annahme starker Ladungsträgerrekombination. Solange sich die Rekombinationszone im Transistorkanal befindet, ist die Breite der Rekombinationszone verglichen mit der Länge des Transistorkanals verschwindend gering und die Situation ist trotz Annahme starker Rekombination gut beschreibbar. Am Rand des ambipolaren Bereichs nähert sich die Rekombinationszone dem Kontakt und bewegt sich schließlich von der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche durch das Halbleitervolumen zum Metallkontakt. In diesem Bereich ähnelt die Situation einer organischen Leuchtdiode, wobei die Schichtdicke der Diode der Dicke der F8BT-Schicht entspricht. Von einschichtigen, organischen Leuchtdioden ist bekannt, dass sich die Rekombinationszone über die gesamte Dicke des Bauteils erstrecken kann [119]. Demnach ist die Annahme starker Ladungsträgerrekombination in diesem Bereich nicht gerechtfertigt. Vielmehr kommt es relativ zur Schichtdicke zu einer starken Durchmischung der Bereiche, in denen der Strom durch Elektronen- bzw. Löcher getragen wird, und die Ladungsträgerrekombination müsste nach dem Langevin-Modell behandelt werden.

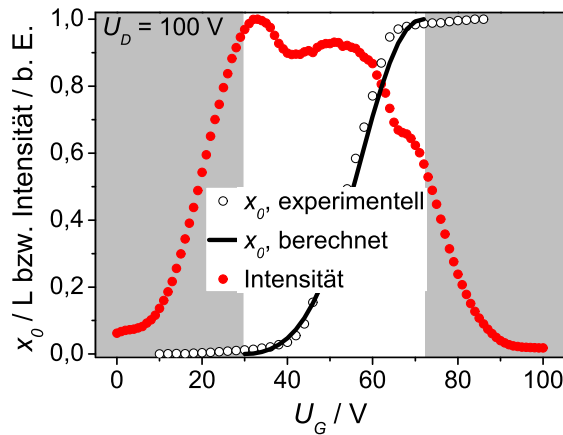
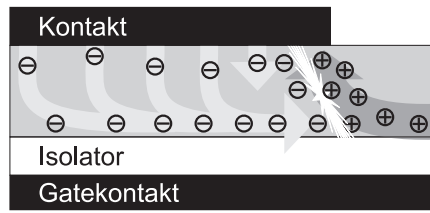


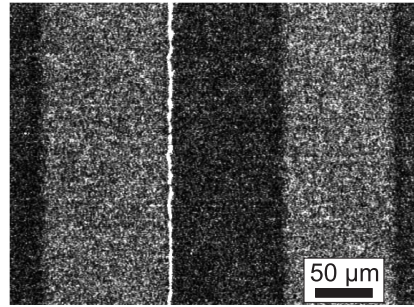
Abbildung 4.18: Experimentell bestimmte Lichtintensität und die Position der Rekombinationszone im Transistorkanal. Außerdem ist die berechnete Position der Rekombinationszone gezeigt. Grau hinterlegt sind die Bereiche, in denen die experimentellen Ergebnisse von der Simulation nicht hinreichend beschrieben werden.

Ein weiterer Effekt, der zu dem beobachteten Leuchten in den unipolaren Transportregimen führt, ist die eindimensionale Beschreibung der Kontakte. Das Problem ist anhand einer Skizze in Abbildung 4.19a für den Übergang aus dem unipolaren p-Typ-Regime in den ambipolaren Bereich verdeutlicht. In Abschnitt 4.4.1 wurde diskutiert, dass die Ladungsträgerinjektion zwar verstärkt an der Kontaktkante, jedoch grundsätzlich aus der gesamten Fläche des Kontakts stattfindet. An der Kontaktkante stellt sich je nach Strom ein Spannungsabfall von mehr als 25 V über die Halbleiterschichtdicke von ca. 50 nm ein. Durch den Spannungsabfall werden in dem Beispiel in Abbildung 4.19a die Elektronen an die Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche gezogen, während die Löcher in Richtung der Metallelektrode gedrückt werden. Im Gegensatz zur behinderten Elektroneninjektion ist der spezifische Widerstand für die Löcherejektion am Metallkontakt klein. Deshalb fließen die meisten Löcher im Bereich der Kante, die an den Transistorkanal grenzt, in den Metallkontakt ab. Im Fall einer behinderten Ejektion würden die Löcher über eine größere Kontaktfläche ejiziert und die Elektronen vollständig aus dem Kontaktbereich verdrängen. Im Übergangsbereich aus dem unipolaren in das ambipolare Regime würde das Leuchten unter der gesamten Kontaktfläche auftreten, da im gesamten Kontaktbereich die Löcher von den Elektronen verdrängt werden müssten. Abbildung 4.19b zeigt eine fotografische Aufnahme des Kontaktbereichs, die durch den halbtransparenten Gatekontakt aufgenommen ist. Die Untersuchung des Bereichs unterhalb des injizierenden Kontakts ist anhand der Aufnahme somit möglich. Die Aufnahme zeigt den Kanal ca. 10 V bevor das Ablösen der Rekombinationszone vom Kontakt stattfindet. In dem Foto ist erkennbar, dass das Leuchten nur an der Kontaktkante auftritt. Auch bei anderen Spannungen konnte kein Leuchten unterhalb des Kontakts beobachtet werden. Dies bestätigt das Modell unterschiedlicher Pfade für die Ladungsträger Injektion und Ejektion, wie es in Abbildung 4.19a skizziert ist.

Die Analyse des Leuchtens in dem Spannungsbereich, in dem die Rekombinationszone an den Kontakten lokalisiert ist, zeigt, dass die Abweichungen zwischen der Theorie und dem experimentellen Ergebnissen maßgeblich auf die Annahme starker Rekombination und eindimensionaler Bauteilbeschreibung zurückzuführen sind. Ein signifikanter Einfluss dieser Faktoren auf die Strom-Spannungs-Charakteristika des Bauteils und auf die spannungsabhängige Position der Rekombinationszone im ambipolaren Transportregime ist nicht zu erwarten.



(a)



(b)

Abbildung 4.19: Problematik der eindimensionalen Bauteilsimulation. Für eine umfassendere Beschreibung des Kontaktbereichs müsste in einem zweidimensionalen Modell berücksichtigt werden, dass die Ladungsträger auf unterschiedlichen Pfaden in den Kanal hinein- und aus dem Kanal herausfließen können. In (a) sind schematisch die Pfade der unterschiedlichen Ladungsträger in der Nähe der Kontakte skizziert. In (b) ist eine fotografische Aufnahme des Kontaktbereichs gezeigt. Das Foto wurde durch den semitransparenten Gatekontakt aufgenommen und der Bereich unterhalb des Kontakts ist somit sichtbar. Die Aufnahme zeigt den Transistor während der Aufnahme einer Transferkennlinie ca. 10 V bevor sich die Rekombinationszone vom Kontakt ablöst.

4.5 Schlussfolgerung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde ein Modell entwickelt, mit dem der Einfluss von Injektionsbarrieren an der Metall-Organik-Grenzfläche auf das Verhalten ambipolarer OLEFETs beschrieben werden kann. Der Vergleich von experimentellen und theoretischen Ergebnissen hat gezeigt, dass mit dem entwickelten Modell die Beschreibung kontaktlimitierter, ambipolarer OFETs möglich ist. Abweichungen zwischen Experiment und Theorie zeigen sich in den Intensitätsverläufen am Rand des ambipolaren Bereichs, die mit der Eindimensionalität des Modells und der Annahme starker Ladungsträgerrekombination begründet werden können. In einer separaten Berechnung des Kontakts konnte gezeigt werden, dass das Feld zwischen dem injizierenden Kontakt und dem Gate die Ladungsträgerinjektion unterstützt und letztere prinzipiell über die gesamte Fläche des Kontakts stattfindet. Der Fehler, der sich aus der Vernachlässigung des Widerstands für den lateralen Ladungstransport unterhalb des Kontakts ergibt, führt zu einer Unterschätzung der berechneten Barrieren um weniger als 50 meV.

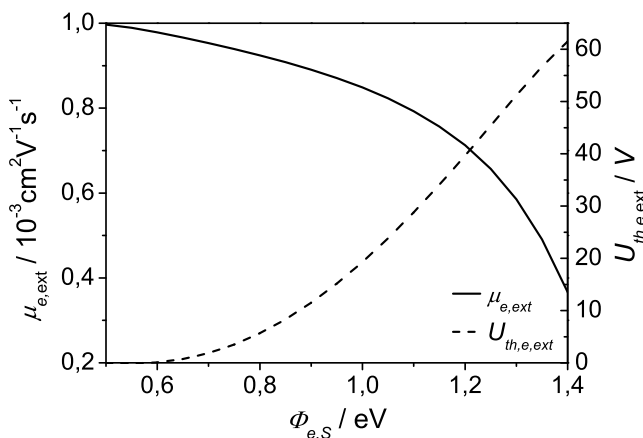


Abbildung 4.20: Einfluss eines nichtlinearen Injektionswiderstands auf die Transistorkennwerte. Dargestellt sind die Kennwerte, die man bei Vernachlässigung der Injektionsbarriere aus den Transfercharakteristika von injektionslimitierten Transistoren bestimmen würde. Für die Berechnung der Transfercharakteristika wurde eine Feldeffektbeweglichkeit von $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und eine Schwellenspannung von 0 V angenommen.

Anhand des entwickelten Modells können allgemeingültige Rückschlüsse für die Analyse und Weiterentwicklung von OFETs getroffen werden. So kann beispielsweise abgeschätzt werden, welche Fehler bei der Analyse von OFETs durch die Vernachlässigung von Injektionswiderständen entstehen. Typischerweise werden die Beweglichkeit und die Schwellspannung aus der linearen Anpassung der Auftragung von $\sqrt{I_D}$ gegen U_G im Sättigungsbereich extrahiert [47]. Diese Methode ergibt sich aus dem Transistormodell unter Annahme ohmscher Kontakte und ist somit für kontaktlimitierte Bauteile nicht anwendbar. In der Literatur finden sich jedoch häufig Berichte, in denen ungeachtet von Injektionsbarrieren das Modell unter Annahme ohmscher Kontakte für die Berechnung der Beweglichkeit und der Schwellspannung verwendet wird [8, 69]. Abbildung 4.20 zeigt den Einfluss von Injektionsbarrieren auf die extrahierten Kennwerte. Für die Berechnung wurden eine Elektronenbeweglichkeit von $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, sowie eine Schwellspannung von 0 V angenommen. Für unterschiedliche Injektionsbarrieren wurden Transferkennlinien berechnet. Die modellierte Kennlinie wurde mit dem Transistormodell ohne Injektionswiderstände angepasst und die scheinbare Schwellspannung $U_{th,e,ext}$ und Feldeffektbeweglichkeit $\mu_{e,ext}$ berechnet. Für beide Kennwerte ist festzustellen, dass die Abweichung vom tatsächlichen zum extrahierten Wert mit steigender Injektionsbarriere zunimmt. Die Beweglichkeit sinkt mit steigender Injektionsbarriere erheblich ab und für hohe Injektionsbarrieren weicht die tatsächliche Beweglichkeit um über 50% von der extrahierten ab. Die Schwellspannung nimmt in dem betrachteten Bereich auf bis zu 61 V zu. Dies verdeutlicht den signifikanten Einfluss der Injektionsbarrieren und die erheblichen Fehler, die bei Nichtbeachtung der Injektionsverhältnisse in den extrahierten Transportparametern auftreten. Die hohe Schwellspannung suggeriert darüber hinaus, dass die Limitierung des Bauteils durch die Akkumulation unbeweglicher Ladungsträger an der Halbleiter-Dielektrikumsgrenzfläche hervorgerufen wird, während das Verhalten durch die Stromlimitierung an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche entsteht.

In ambipolaren OLEFETs äußern sich die Injektionsbarrieren zum einen in einer Verschmälerung des ambipolaren Bereichs in der Transfercharakteristik, zum anderen können die Barrieren die absolute Lage des ambipolaren Bereichs auf der Gatespannungsachse beeinflussen: Für symmetrische Barrieren und gleiche Beweglichkeiten erstreckt sich der ambipolare Bereich in der Transferkennlinie symmetrisch um $U_G = U_D/2$. Diese Symmetrie wird durch unterschiedliche Barrieren an Source und Drain zerstört. Beide Effekte können prinzipiell auch durch Schwellspannungen hervorgerufen werden. Für die Bauteiloptimierung muss somit sorgfältig zwischen den Effekten der Ladungsträgerinjektion und -akkumulation getrennt werden, da sie sich ähnlich in den Bauteilcharakteristika äußern. Für die Charakterisierung, ob das Kanal- oder das Kontaktverhalten das Bauteil maßgeblich beeinflusst, kann zum einen die Kanallänge variiert werden oder, wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wurde, es können die energetischen Verhältnisse an der Metall-Organik-Grenzfläche gezielt beeinflusst werden.

Zur Verbesserung des Bauteilverhaltens von OLEFETs im Sinne einer Erhöhung des Drainstroms und damit der maximal möglichen Leuchtintensität, muss der Spannungsabfall bei der Ladungsträgerinjektion minimiert werden. Abbildung 4.21a zeigt Kennlinien, die nach dem Transistormodell aus Abschnitt 4.2 für unterschiedliche Injektionsbarrieren berechnet wurden. Im Vergleich zu den berechneten Kennlinien ist auch die Kennlinie des F8BT-basierten OLEFETs mit Goldkontakten

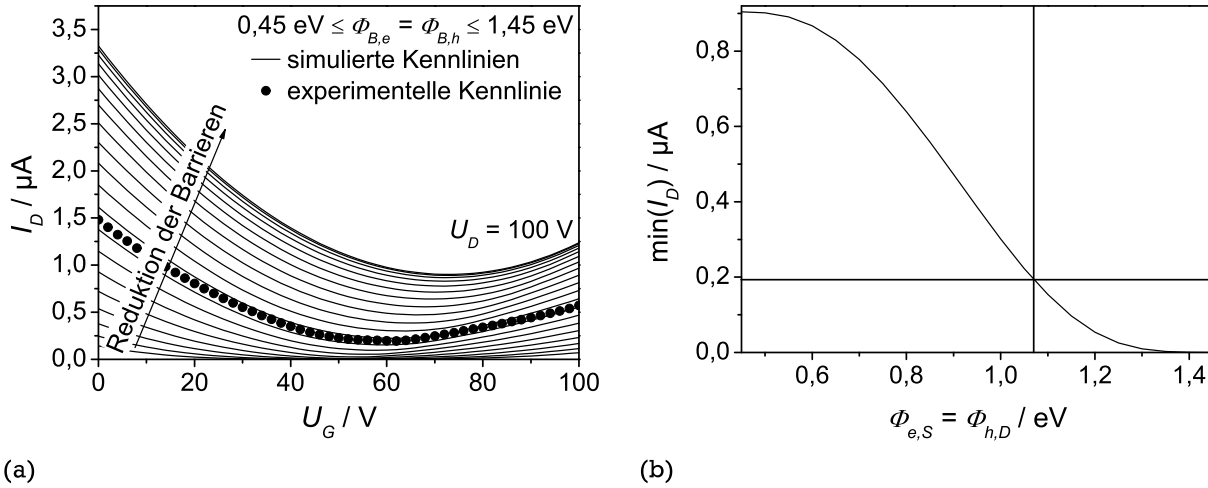


Abbildung 4.21: Charakteristika zur Beurteilung der Bauteilimitierung durch die nichtlinearen Injektionswiderstände. In (a) ist eine berechnete Transferkennlinienschar dargestellt, die den Einfluss symmetrischer Injektionsbarrieren auf den Drainstrom zeigt. Zum Vergleich sind die experimentellen Daten eines F8BT-OLEFETs mit Goldkontakten eingezeichnet. (b) Aus der Kennlinienschar in (a) kann der Drainstrom am Minimum der Charakteristik ($\min(I_D)$) in Abhängigkeit der Barrieren berechnet werden. Die Markierung zeigt die Werte des untersuchten F8BT-OLEFETs an. Für die Rechnungen wurden die Beweglichkeiten verwendet, die aus der Anpassung des Modells an die experimentellen Daten bestimmt wurden ($\mu_e = 4,3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_h = 1,16 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

eingezeichnet. Die experimentelle Kennlinie liegt bei vergleichsweise niedrigen Drainströmen im unteren Drittel der simulierten Kennlinienschar. Durch den abnehmenden Einfluss der Injektionsbarrieren kann der Drainstrom sowohl in den unipolaren Transportregimen als auch im ambipolaren Bereich deutlich gesteigert werden. In dem Modell ist ab einer Barrierenhöhe von 0,5 eV keine weitere Erhöhung des Stroms bei Reduktion der Injektionsbarrieren mehr erkennbar. Das Minimum des Stroms verschiebt sich mit abnehmenden Barrieren zu höheren Gatespannungen. Diese Verschiebung zeigt den abnehmenden Einfluss der Barrieren, die hier als symmetrisch angenommen sind, relativ zu den unterschiedlichen Beweglichkeiten an. Da die Löcherbeweglichkeit etwas höher ist als die Elektronenbeweglichkeit, ist das Stromminimum bei den minimalen Barrieren zu höheren Gatespannungen verschoben.

Um den Einfluss der limitierenden Ladungsträgerinjektion besser bewerten zu können, ist in Abbildung 4.21b der Drainstrom am Minimum der Transferkennlinien aus Abbildung 4.21a gegenüber der Barrierenhöhe gezeigt. Ebenfalls eingezeichnet sind die Barrieren und der zugehörige Drainstrom des experimentell vermessenen F8BT-Bauteils mit Goldkontakten ($\Phi_{B,e} \approx \Phi_{B,h} \approx 1,07 \text{ eV}$).¹ In dem experimentell realisierten Bauteil ist der Drainstrom durch den Einfluss der Barrieren um ca. 78% gegenüber dem idealen OLEFET reduziert. Für einen vernachlässigbaren Spannungsabfall bei der Ladungsträgerinjektion muss die Barriere für die Injektion beider Ladungsträ-

¹ Die Kurve wurde unter Annahme der Äquipotentialfläche unterhalb des Kontakts berechnet. Mit abnehmender Barriere und unverändertem lateralen Transportwiderstand ist mit einem stärkeren Spannungsabfall unterhalb des Kontakts zu rechnen, wodurch es zu Abweichungen zu der hier gezeigten Rechnung kommen kann. Unabhängig davon ist die Fläche, über die die Ladungsträgerinjektion stattfindet, für vernachlässigbare Barrieren unerheblich, da es bereits durch die Kontaktbildung zur Anreicherung der Ladung im Halbleiter kommt [27, 29]. Der Wert des

gertypen möglichst niedrig sein. Soll darüber hinaus die Energielücke des organischen Halbleiters ausreichend hoch sein, um Lichtemission im sichtbaren Spektralbereich zu ermöglichen, müssen hierzu unterschiedliche Metalle für die Injektion von Elektronen und Löchern verwendet werden. Für eine effiziente Elektroneninjektion in das F8BT müsste ein Metall mit einer Austrittsarbeit $< 3,3 \text{ eV}$ verwendet werden, wofür z. B. Calcium geeignet wäre. Problematisch ist jedoch das hohe Ionisationspotential von $5,9 \text{ eV}$, für das kein angemessenes Kontaktmetall für die Löcherinjektion gefunden werden konnte. Aus diesem Grund werden im Folgenden Halbleiter mit Ionisationspotentialen und Elektronenaffinitäten untersucht, für die entsprechende Metalle zur Verfügung stehen.

Stroms, der hier für die niedrigste berechnete Barriere von $0,45 \text{ eV}$ berechnet wurde, entspricht somit dem Wert eines idealen Bauteils, in dem die Ladungsträgerinjektion in den Transistorkanal spannungsfrei ist.

5 Kanaldominierte Feldeffekttransistoren

Im Abschnitt 4 wurden ambipolare OLEFETs vorgestellt und analysiert, für die Gold und Silber als Kontaktmetall für die Injektion beider Ladungsträgersorten gewählt wurde. Nach der Austrittsarbeit der Metalle relativ zu dem Ionisationspotential und der Elektronenaffinität des Halbleitermaterials F8BT zu urteilen, sind Barrieren von über 1 eV für die Injektion der Elektronen und Löcher in den Halbleiter zu erwarten. Die hohen Injektionsbarrieren wurden durch die Bauteilanalyse bestätigt und es wurde gezeigt, dass die Reduktion der Injektionsbarrieren eine Möglichkeit ist, den Drainstrom bei gegebenen Spannungen zu erhöhen und damit auch das Leuchten von der Rekombinationszone zu verstärken. Um die Injektionsbarrieren zu reduzieren, ist es notwendig, die Austrittsarbeit der Kontaktmetalle an die Elektronenaffinität bzw. das Ionisationspotential des Halbleiters anzupassen. Aufgrund des sehr hohen Ionisationspotentials von F8BT von 5,9 eV steht jedoch kein Metall zur Verfügung, das kleine Barrieren für die Löcherinjektion in den Halbleiter bildet.

Bei Verwendung der Kontaktmetalle Calcium und Gold stehen jedoch andere organische Materialien zur Verfügung, deren Ionisationspotential bzw. Elektronenaffinität an die Austrittsarbeiten dieser Metalle angepasst sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unter anderem die Materialien α -NPD und NaphData untersucht, deren Verwendung hauptsächlich in OLEDs bekannt ist [87]. Außerdem wurden Bauteile mit Rubren realisiert, das sowohl als Farbstoff in OLEDs [86] als auch als Transportschicht in OFETs [120] eingesetzt wird. Bei allen Materialien hat sich jedoch gezeigt, dass der Ladungstransport im OFET schlecht ist. Im Fall der Materialien α -NPD bzw. NaphData konnten unipolare p-Typ Charakteristika mit Beweglichkeiten im Bereich von $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen werden, Elektronenleitung konnte nicht nachgewiesen werden. In beiden Fällen konnte keine Lumineszenz beobachtet werden. Im Gegensatz hierzu konnten von OFETs basierend auf Rubren ambipolare Charakteristika mit einer Elektronenbeweglichkeit von $7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und einer Löcherbeweglichkeit von $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen werden. Darüber hinaus konnte eine bewegliche Rekombinationszone beobachtet werden. Während Ambipolarität in Rubrentransistoren bereits aus der Literatur bekannt ist [121, 122], gibt es bisher keinen Bericht über Lichtemission aus solchen Bauteilen. Die Bauteilcharakteristika zeigten jedoch eine starke Hysterese und aufgrund der niedrigen Leitfähigkeit der Schichten, und dem damit verbundenen niedrigen Drainstrom, war die Lichtintensität sehr schwach. Für Rubrene ist bekannt, dass für einen effizienten Ladungstransport eine kristalline Struktur nötig ist [123]. Da sowohl Rubrene als auch α -NPD und NaphData in den verwendeten thermisch aufgedampften Schichten eine amorphe Struktur bilden, wurden die Acene Pentacen, Tetracen und Ditetracen untersucht.

Wie bereits im Abschnitt 3.1.3 diskutiert wurde, bilden Pentacen, Tetracen und Ditetracen in aufgedampften Schichten eine polykristalline Struktur aus. Für alle drei Acene können anhand des Ionisationspotentials und der Elektronenaffinität gute Injektionseigenschaften für Elektronen aus Calcium und Löcher aus Gold erwartet werden. In dem folgenden Kapitel wird gezeigt, dass mit

diesen Acenen ambipolare OLEFETs realisiert werden können. Im Gegensatz zu dem kontaktlimitierten F8BT-Bauteil spielen bei diesen OLEFETs die Kanaleigenschaften eine größere Rolle für die elektronischen Bauteileigenschaften. Die Verhältnisse im Transistorkanal werden hinsichtlich der zeitlichen Stabilität untersucht. Es wird gezeigt, dass gerade weil gute Injektionseigenschaften an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche vorliegen, die Leuchtcharakteristika der Bauteile signifikant von der Kontaktbildung beeinflusst sind.

5.1 Ambipolarität und Leuchten von acenbasierten Transistoren

Die Verwendung der Materialien Pentacen, Tetracen und Ditetracen in OFETs ist bekannt, wobei alle Materialien vorwiegend für p-leitende OFETs eingesetzt werden. Von Pentacen ist bekannt, dass die Lagen von HOMO und LUMO gut an die Austrittsarbeiten von Gold bzw. Calcium angepasst sind, die Injektion beider Ladungsträgersorten ohne signifikante Kontaktwiderstände möglich ist und sowohl Elektronen als auch Löcher transportiert werden können [9, 49, 63, 108]. Von Tetracen ist bisher bekannt, dass unipolare Löcherleitung in polykristallinen Schichten möglich ist. Die Lichtemission von tetracenbasierten OFETs zeigt weiterhin an, dass die Elektroneninjektion prinzipiell möglich ist. Die Leitung von Elektronen wurde bisher ausschließlich von Einkristallen berichtet [77]. Von Ditetracen ist bisher nur die Injektion und der Transport von Löchern bekannt [102, 104].

Während ambipolares Verhalten in pentacenbasierten OFETs etabliert ist, konnte im Rahmen dieser Arbeit auch Ambipolarität in Ditetracen und Tetracen nachgewiesen werden. Voraussetzung hierfür war die sorgfältige Aufreinigung der Halbleitermaterialien, die Wahl geeigneter Dielektrika und die Verwendung von Kontakten, die eine effiziente Injektion für beide Ladungsträgertypen erlauben. Die Transferkennlinien der drei Bauteile sind in Abbildung 5.1 im Vergleich gezeigt. In allen Kennlinien zeigt der hohe Strom bei $U_G = 0\text{V}$ die Löcherleitung und der Stromanstieg bei hohen Gatespannungen die Elektronenleitung an. Die Kennlinien aller Bauteile wurden unter ähnlichen Bedingungen gemessen. Aus den Kennlinien können die Kennwerte der verschiedenen Bauteile berechnet werden. Die Feldeffektbeweglichkeiten und die Schwellspannungen sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Insbesondere bei den Bauteilen basierend auf Pentacen und Tetracen hat sich gezeigt, dass die Kennwerte von der Messgeschwindigkeit abhängen. Auf dieses Verhalten wird in Kapitel 5.2 näher eingegangen.

In dem Pentacenbauteil fließt in dem betrachteten Spannungsintervall der höchste Strom. Dieses Verhalten zeigt sich auch in den Ladungsträgerbeweglichkeiten, die sowohl für die Elektronen als auch für die Löcher die höchsten sind, die in den drei Bauteilen gemessen werden konnten. Im Bereich der Elektronenleitung zeigt der Drainstrom eine deutliche Hysterese, deren Ursprung im Abschnitt 5.2 näher diskutiert wird. Auch in der Kennlinie des Tetracentransistors zeigt sich bei hohen Gatespannungen eine Hysterese. Aus der Kennlinie des Tetracenbauteils ergeben sich sehr unausgeglichene Beweglichkeiten, die sich um mehr als zwei Größenordnungen unterscheiden. Im Gegensatz hierzu sind die Beweglichkeiten im Ditetracentransistor ausgeglichener und die Löcherbeweglichkeit ist ca. doppelt so hoch wie die Elektronenbeweglichkeit. Verglichen mit den anderen Bauteilen ist die Löcherbeweglichkeit im Ditetracen recht klein, während die Elektronen-

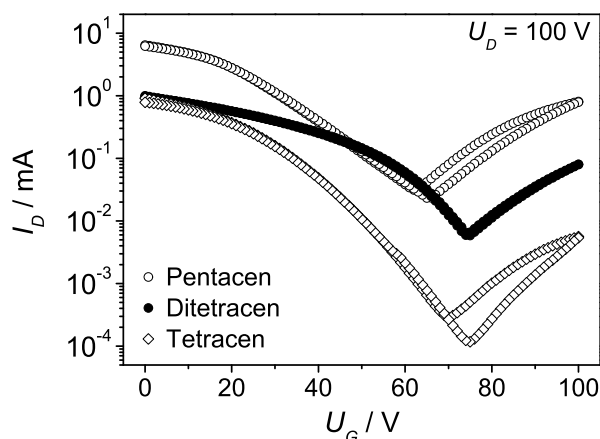


Abbildung 5.1: Transferkennlinien der ambipolaren OLEFETs mit Pentacen, Tetracen oder Ditetracen als aktive Schicht. Als Dielektrikum wurde im Fall des Pentacens PS, in den Bauteilen mit Tetracen und Ditetracen wurde PVCH verwendet. Als Kontaktmetalle wurden jeweils Calcium für die Elektronen- und Gold für die Löcherinjektion verwendet.

beweglichkeit vergleichsweise hoch ist. In allen Bauteilen tritt eine hohe Schwellspannung für die Elektronenakkumulation von mehr als 50V auf. Im Fall des Pentacens und des Tetracens ist auch die Schwellspannung für die Löcherakkumulation recht hoch.

Obwohl ambipolare OFETs basierend auf Pentacen bekannt sind, konnte bisher keine Lumineszenz von der Rekombinationszone beobachtet werden. Der Grund hierfür ist, dass die Lumineszenzeigenschaften von Pentacen schlecht sind und eine effiziente Unterdrückung des strahlenden Exzitonenzersfalls auftritt [96], wie bereits im Abschnitt 3.1.3 diskutiert wurde. Im Gegensatz hierzu besitzt Tetracen gute Lumineszenzeigenschaften [96]. Aufgrund der fehlenden Elektronenleitung war jedoch bisher die Rekombinationszone am elektroneninjizierenden Kontakt lokalisiert und konnte nicht durch den Transistorkanal bewegt werden [10, 124]. Ditetracen zeigt ein Fotolumineszenzmaximum bei 580 nm und somit im sichtbaren Spektralbereich. Aufgrund der gefundenen Ambipolarität kann Lichtemission von der Rekombinationszone erwartet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmalig Leuchten von einer beweglichen Rekombinationszone im Transistorkanal bei Verwendung der Materialien Tetracen, Pentacen und Ditetracen als polykristalline Schicht in OFETs beobachtet werden. Abbildung 5.2 zeigt fotografische Aufnahmen des Transistorkanals bei unterschiedlichen Belichtungs- und Spannungsverhältnissen. Jeweils links ist der Transistorkanal spannungsfrei bei externer Beleuchtung gezeigt. Für das mittlere und rechte Bild wurde das Bauteil im elektronen- bzw. löcherdominierten Transportregime betrieben. Die Rekombinationszone zeigt sich, wie im Fall des F8BT-basierten OLEFETs, als schmaler Streifen im Transistorkanal parallel zu den injizierenden Kontakten. Die Position der Rekombinationszone im Kanal kann durch die angelegten Spannungen beeinflusst werden. Im elektronendominierten Transportregime werden die Elektronen von der Calciumelektrode injiziert und fließen durch den Transistorkanal zur Goldelektrode. Von der Goldelektrode werden bei den entsprechenden Span-

Tabelle 5.1: Kennwerte der verschiedenen ambipolaren OLEFETs. Für den Fall, dass in der Kennlinie eine Hysterese auftritt, ist in Klammern die Kenngröße für abnehmende Gatespannung angegeben.

Halbleiter	Dielektrikum	$U_{th,e}/V$	$U_{th,h}/V$	$\mu_e/\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\mu_h/\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
Pentacen	PS	53,8 (62,8)	-45,8	0,497(0,627)	2,805
Tetracen	PVCH	65,7 (68,1)	-49,8	0,009 (0,005)	0,768
Ditetracen	PVCH	67,2	-19,6	0,117	0,252

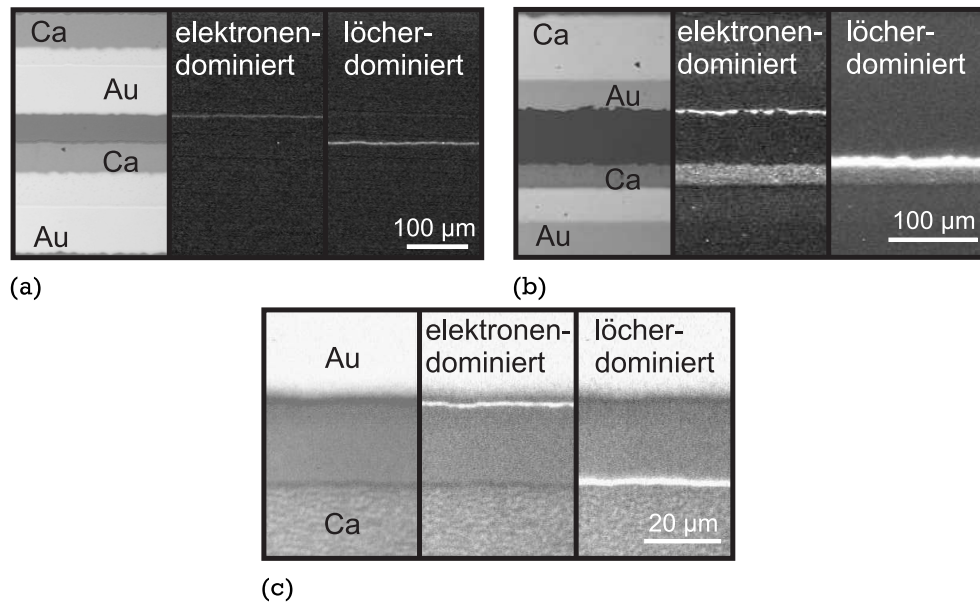


Abbildung 5.2: Fotos des Transistorkanals bei verschiedenen Beleuchtungs- und Spannungsverhältnissen. Jeweils links ist der Kanalbereich bei externer Beleuchtung gezeigt, in der Mitte bei Betrieb im elektronen-dominierten Transportregime und rechts im löcherdominierten Bereich. Für alle Transistoren wurde Calcium und Gold für Source und Drain verwendet. Während in (a) und (b) jeweils links die Überlagerung der unterschiedlichen Metalle zu erkennen ist, ist aufgrund der höheren Vergrößerung in (c) nur das Metall am Kanal zu erkennen. Der Leuchtstreifen im jeweils mittleren und rechten Bild ist die Rekombinationszone. Als Halbleiter und Dielektrikum wurden (a) PS und Pentacen, (b) PVCH und Tetracen und (c) PVCH und Ditetracen verwendet.

nungsverhältnissen Löcher in den Halbleiter injiziert und die Ladungsträgerrekombination kann in der Nähe der Goldelektrode beobachtet werden. Im löcherdominierten Transportregime befindet sich die Rekombinationszone in der Nähe des elektroneninjizierenden Calciumkontakts.

Die Tatsache, dass Elektrolumineszenz aus Pentacen überhaupt zu beobachten ist, ist aufgrund der Effizienz der Exzitonenfission (vgl. Abschnitt 3.1.3) erstaunlich. In der Literatur wird jedoch von Park et al. ebenfalls Lumineszenz von Pentacen beschrieben [98]. Park et al. berichten von Elektrolumineszenz aus einer Diode bei hohen Stromdichten bzw. Photolumineszenz einer Pentacenschicht bei Laseranregung. Die beschriebenen Experimente lassen den Schluss zu, dass für die Lumineszenz von Pentacen die Erzeugung einer hohen Dichte von Exzitonen ausschlaggebend ist. In OFETs fließt der gesamte Drainstrom in einer 1 nm bis 10 nm dicken Akkumulationsschicht an der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche [4], wodurch sehr hohe Stromdichten auftreten können. In dem hier besprochenen pentacenbasierten OLEFET treten Stromdichten im Bereich von 10^4 A cm^{-2} auf. Die hohen Stromdichten haben eine hohe Exzitonengenerationsrate und dadurch eine hohe Exzitonendichte zur Folge. Aufgrund der hohen Dichte kann es zu Wechselwirkungen zwischen den Exzitonen kommen, wie z. B. der Triplett-Triplett-Annihilation, durch die der strahlende Exzitonazerfall wahrscheinlicher wird. Abbildung 5.3a zeigt den Vergleich des EL-Spektrums des Pentacentransistors mit dem PL-Spektrum, wie es von Park et al. [98] berichtet wird. Während das PL-Spektrum eine maximale Intensität bei 728 nm zeigt, weist das EL-Spektrum des Transistors eine maximale Intensität bei 741 nm auf. Das EL-Spektrum, von dem Park et al. [98] berichten (nicht gezeigt), zeigt einen breiteren Verlauf mit zwei Maxima bei 757 nm und 812 nm. Das Maximum

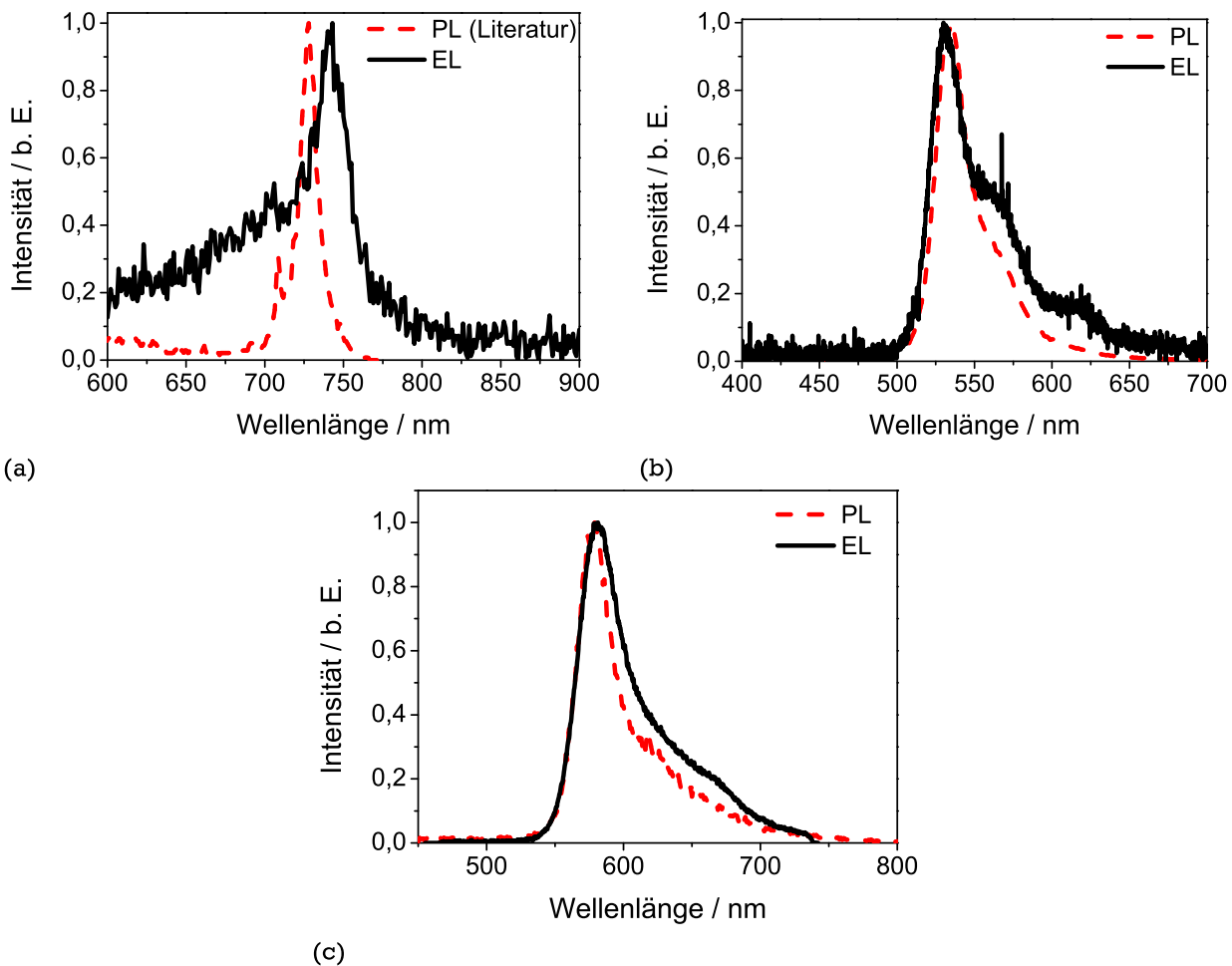


Abbildung 5.3: Photolumineszenz- (PL) und Elektrolumineszenzspektren (EL) der Materialien (a) Pentacen, (b) Tetracen und (c) Ditetracen. Die Daten für die PL-Messung des Pentacens sind der Literatur [98] entnommen. Die EL-Spektren wurden von ambipolaren, leuchtenden Transistoren gemessen.

des EL-Spektrums des Pentacentransistors liegt somit im Bereich der von Park et al. bestimmten Intensitätsmaxima. Abweichungen treten lediglich im kurzwelligen Bereich des Spektrums unterhalb von 700 nm auf, in dem aus dem Transistor eine deutliche Intensität gemessen werden konnte (vgl. Abbildung 5.3a). Der Ursprung dieser Schulter konnte nicht abschließen geklärt werden.

Nimmt man an, dass das von Park et al. [98] gemessene Spektrum von einer intrinsischen Pentacemission stammen, bestätigt der Vergleich der Literaturwerte mit den hier bestimmten Spektren, dass die Emission aus dem Transistor vom Pentacen stammt. Die geringen Abweichungen könnten auf morphologische Unterschiede der untersuchten Schichten zurückzuführen sein [125]. Letztlich kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass die beobachtete Lumineszenz durch Verunreinigungen im Pentacen entsteht. Aufgrund der intensiven Aufreinigung des Halbleiters (siehe Anhang B) sind Verunreinigungen in der Pentacenschicht jedoch unwahrscheinlich.

Die Verwendung von Tetracen statt Pentacen als aktives Material führt zu einer intensiveren Lumineszenz aus dem Transistorkanal. Abbildung 5.3b zeigt den Vergleich der Photolumineszenz von Tetracen und der Elektrolumineszenz aus dem Transistorkanal. Das Maximum der Lumineszenz stimmt für beide Messungen gut überein. Im Bereich höherer Wellenlängen treten bei der

Elektrolumineszenz zwei Schultern deutlicher heraus als bei der Photolumineszenz. Wie bereits im Fall des F8BT-basierten Transistors diskutiert wurde, kann der Unterschied zwischen dem PL- und dem EL-Spektrum auf eine unterschiedliche Morphologie oder Temperatur der Schichten hindeuten, in der die Lumineszenz entsteht. Es muss insbesondere beachtet werden, dass bei der PL das gesamte Halbleitervolumen zur Lumineszenz angeregt wird, während bei der EL das Leuchten in der Nähe der Akkumulationsschicht an der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche entsteht. Abbildung 5.3c zeigt den Vergleich des EL- und des PL-Spektrums einer Ditetracenschicht. Auch hier bestätigt die gute Übereinstimmung der beiden Spektren, dass die Elektrolumineszenz von Ladungsträgerrekombination im Ditetracen stammt. Vergleicht man die Intensität, die von den verschiedenen acenbasierten OLEFETs im ambipolaren Transportregime beobachtet werden kann, emittiert der Ditetracentransistor die höchste Intensität.

5.2 Zeitliche Stabilität der leuchtenden Transistoren

Im Abschnitt 4.1 konnte für den OLEFET basierend auf F8BT gezeigt werden, dass die Rekombinationszone zeitlich stabil im Transistorkanal an einer Position gehalten werden kann. Im Fall der Bauteile basierend auf Tetracen und Pentacen ist es hingegen nicht möglich, die Rekombinationszone über einen längeren Zeitraum im Transistorkanal zu stabilisieren. Es zeigt sich, dass die Leuchtzone trotz konstanter äußerer Spannungen zeitabhängig in Richtung des elektroneninjizierenden Kontakts läuft. Dargestellt ist dieses Verhalten in Abbildung 5.4a und b. In den Abbildungen ist die zeitliche Entwicklung eines Intensitätsprofils senkrecht zum Transistorkanal aufgetragen. Die Auftragung ist analog zur Abbildung 4.2 auf Seite 48. Zu Beginn der Messung ist die Rekombinationszone am löcherinjizierenden Kontakt lokalisiert und bewegt sich trotz konstanter Betriebsspannungen zeitabhängig innerhalb weniger Sekunden durch den Transistorkanal zum elektroneninjizierenden Kontakt. Folglich ändert sich die dominierende Ladungsträgersorte im Transistorkanal von Elektronen zu Löchern. Im Fall des ditetracenbasierten Bauteils verschiebt sich die Rekombinationszone innerhalb der ersten Sekunden um ca. $0,1 \cdot L$ in Richtung des elektroneninjizierenden Kontakts. Anschließend bleibt das Leuchten örtlich stabil im Transistorkanal. Über das betrachtete Zeitintervall ist lediglich eine leichte Verschiebung der Rekombinationszone zu erkennen.

Ein Mechanismus, der die zeitliche Instabilität der Bauteile erklären kann, ist das zeitabhängige Einfangen von Elektronen: Bei $t = 0$ befindet sich die Rekombinationszone in Abbildung 5.4a und b am löcherinjizierenden Kontakt ($x_0 = L$) und der Strom durch den Kanal wird durch Elektronen getragen. Während des Bauteilbetriebs in Elektronenakkumulation ($t > 0$) fallen Elektronen zeitabhängig in Fallenzustände, in denen sie nicht zum Stromtransport beitragen und unbeweglich sind. Demnach ändert sich zeitabhängig die Dichte der beweglichen Ladungsträger im Kanal bzw. die Schwellspannung für die Elektronenakkumulation nimmt zu. Die eingefangenen Elektronen an der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche begünstigen dann die Löcherakkumulation, wodurch die Schwellspannung für die Löcherakkumulation $U_{th,h}$ mit der Zeit zunimmt ($U_{th,h} < 0V$). Ist der Elektroneneinfang schneller als das thermische Befreiung der Elektronen, führt das fortschreitende

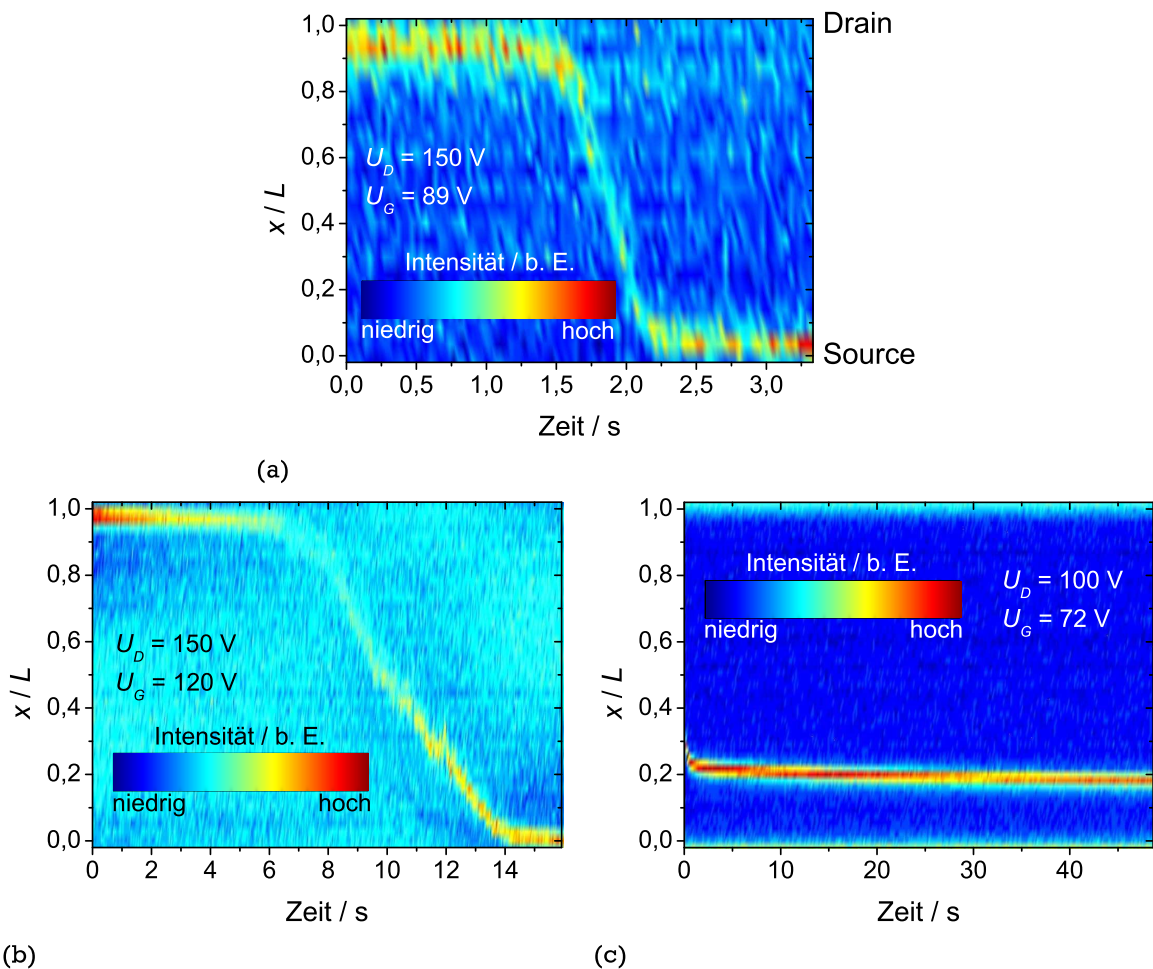


Abbildung 5.4: Zeitliche Stabilität der Rekombinationszone im Transistorkanal. Für jedes Bild wurden aus einem Video Intensitätsprofile senkrecht zum Transistorkanal extrahiert. Die Intensitätsprofile sind in Abhängigkeit der Zeit und des Orts aufgetragen. Die Farbe ist ein Maß für die Intensität. Als Halbleiter und Dielektrikum wurden (a) PS und Pentacen, (b) PVCH und Tetracen und (c) PVCH und Ditetracen, als Kontakte wurden jeweils Calcium für die Elektronen- und Gold für die Löcherinjektion verwendet. In Bild (c) sind am oberen und unteren Bildrand Lichtreflexionen von den metallischen Kontakte zu erkennen.

Einfangen der Elektronen und die damit verbundene Verschiebung der Schwellspannungen zur Bewegung der Rekombinationszone vom Drain- zum Sourcekontakt und zur Änderung der Kanal-polarität von n- zu p-Typ.

Eine Voraussetzung dafür, dass das Einfangen der Elektronen zur Verschiebung der Rekombinationszone führen kann, ist, dass der Elektroneneinfang effizienter ist als das Einfangen der Löcher oder das thermische Befreien der Elektronen. Um dies zu überprüfen, kann die Abhängigkeit des Drainstroms in den unipolaren Transportregimen von der Bauteilgeschichte betrachtet werden: Wie diskutiert äußert sich das Einfangen der Elektronen in einer reduzierten Dichte freier Elektronen. Bei der Akkumulation von Löchern wird hingegen zusätzlich zu der Ladung, die durch die Gatespannung definiert ist, die Kompensationsladung für die gefangenen Elektronen akkumuliert. Durch die Schwellspannungsverschiebung ist somit eine Zunahme des Stroms beim Bauteilbetrieb im unipolaren p-Typ-Regime, und eine Abnahme des Strom im unipolaren n-Typ-Regime zu erwarten.

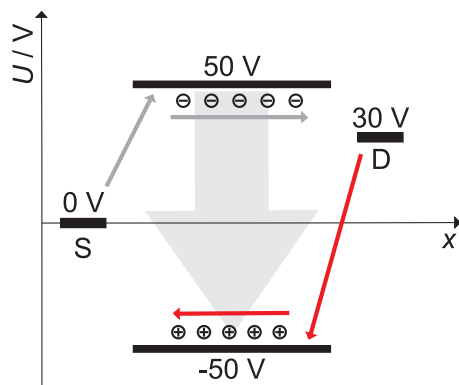


Abbildung 5.5: Veranschaulichung des Schaltvorgangs aus Abbildung 5.6a. Dargestellt ist das Potential der drei Elektroden Source, Drain und Gate vor und nach der Spannungsstufe. Durch das Schalten der Gatespannung von 50 V auf -50 V bei $U_D = 30\text{ V}$ ändert sich das Transportregime aus dem Linearbereich der Elektronenleitung in den Linearbereich der Löcherleitung.

Abbildung 5.6 zeigt Messungen des Drainstroms, bei denen die Gatespannung stufenartig so geändert wurde, dass sich das Transportregime aus dem Linearbereich der einen Ladungsträgersorte in den Linearbereich der anderen ändert. In Abbildung 5.6a ist der Verlauf des Drainstroms während einer Messung dargestellt, bei der aus dem Linearbereich der Elektronenakkumulation in die Löcherakkumulation geschaltet wurde (ausgefüllte Kreise). Eine Skizze der Spannungsverhältnisse am Transistorkanal vor und nach der Änderung der Gatespannung ist in Abbildung 5.5 gezeigt. Anfangs wurde das Bauteil 25,5 s in Elektronenakkumulation bei $U_G = 50\text{ V}$ und $U_D = 30\text{ V}$ betrieben. Während dieser Zeit fällt der Strom stetig ab und hat am Ende des Zeitintervalls ca. 75 % des Anfangswerts erreicht. Anschließend wurde die Gatespannung von $+50\text{ V}$ auf -50 V geschaltet, wodurch die Ladungsträgersorte im Transistorkanal von Elektronen zu Löchern geändert wird (vgl. Abbildung 5.5). Direkt am Schaltpunkt wird der Strom in Abbildung 5.6a maximal und fällt mit der Zeit kontinuierlich ab. Vergleichend ist in der Abbildung der Löcherstrom ohne vorherige Elektronenakkumulation bei $U_G = -50\text{ V}$ gezeigt (offene Kreise). Direkt nach dem Einschalten steigt der Strom kurz an und fällt nach Durchlaufen eines flachen Maximums mit der Zeit leicht ab. Der Verlauf des Stroms unterscheidet sich deutlich von dem Strom nach vorangegangener Elektronenakkumulation. Insgesamt ist der gemessene Drainstrom ohne vorherige Elektronenakkumulation kleiner als der Strom im Anschluss an die Elektronenakkumulation.

Die beschriebenen Beobachtungen bestätigen, dass Elektronen während der Akkumulation im Transistorkanal eingefangen werden und recht stabil über einen längeren Zeitraum gefangen bleiben. Beim Schalten aus der Elektronen- in die Löcherakkumulation unterstützen die eingefangenen Elektronen die Löcherakkumulation, da die gefangenen Elektronen durch zusätzlich akkumulierte Löcher kompensiert werden. Folglich liegen bei identischen äußeren Spannungsverhältnissen effektiv mehr Löcher im Kanal vor als bei der Messung ohne vorherige Elektronenakkumulation. In Abbildung 5.6a zeigt sich dieser Unterschied anhand des höheren Drainstroms nach der Elektronenakkumulation. Der stärkere Abfall des Drainstroms nach Elektronenakkumulation kann zum einen auf Rekombination der eingefangenen Elektronen und der akkumulierten Löcher hindeuten oder zum anderen ein Indiz dafür sein, dass die Löcher ebenfalls eingefangen werden. Der Vergleich mit dem Abfall des Drainstroms in der Messung ohne vorherige Elektronenakkumulation zeigt, dass die eingefangenen Elektronen den Abfall des Löcherstroms beeinflussen.

Analog zu der Messung zum Einfangen der Elektronen kann auch das Einfangen von Löchern charakterisiert werden. Die Ergebnisse einer solchen Messung sind in Abbildung 5.6b dargestellt. Hier wurde anfangs zweimal aus dem Linearbereich der Löcherakkumulation in den Linearbereich

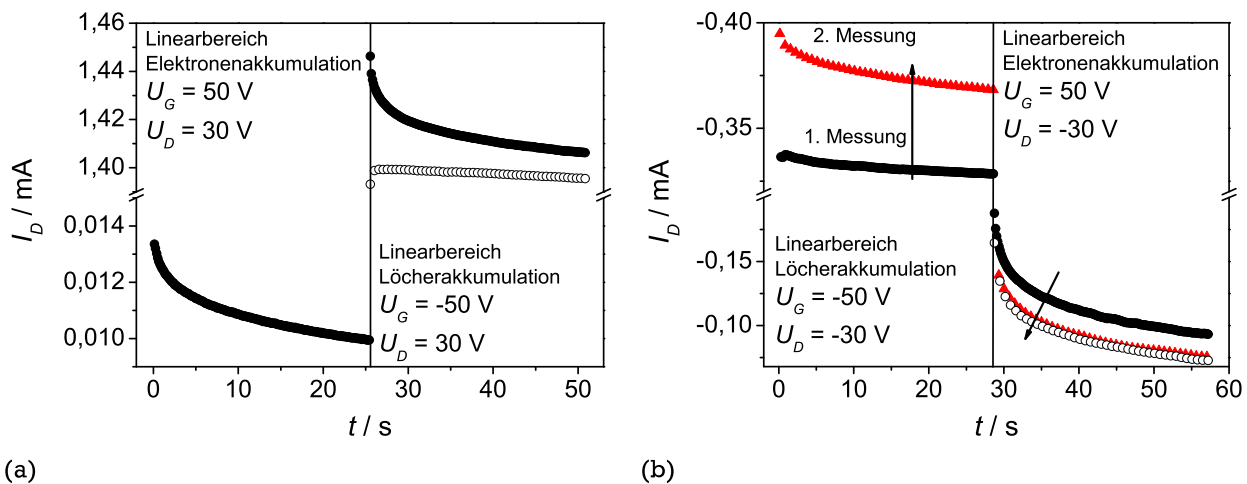


Abbildung 5.6: Einfluss der Bauteilgeschichte auf den Drainstrom. Gezeigt sind Messungen, mit deren Hilfe das Einfangen von Ladung an der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche bewertet werden kann. Aufgetragen ist jeweils der Drainstrom gegen die Zeit, wobei nach der Hälfte der Zeit das Transportregime geändert wurde. Innerhalb der gezeigten Zeiten lagen jeweils die Spannungen an, die in den jeweiligen Abschnitten stehen. In (a) wurde nach 25,5 s aus dem Linearbereich der Elektronenakkumulation in den Bereich der Löcherakkumulation geschaltet, während in (b) aus der Löcher- in die Elektronenakkumulation gewechselt wurde. In den Messungen, die mit ausgefüllten Kreisen und Dreiecken gezeichnet sind, wurde die Gatespannung zwischen den genannten Werten umgeschaltet. In (a) wurde z. B. die Gatespannung bei $t = 25,5\text{ s}$ von 50 V auf -50 V geschaltet. Für die Messungen, die mit offenen Kreisen gezeigt sind, wurden die Spannungen auf den jeweils genannten Werten konstant gehalten. In (a) wurde z. B. das Bauteil bei $t = 25,5\text{ s}$ von $U_D = U_G = 0\text{ V}$ auf $U_D = 30\text{ V}$ und $U_G = -50\text{ V}$ angeschaltet. (Bauteil: $\text{Si-p}^{++} / \text{SiO}_2 / \text{PS} / \text{Pentacen} / \text{Ca/Au}$)

der Elektronenakkumulation geschaltet und der Drainstrom gemessen. Durch die Wiederholung dieser Messung ist es möglich, die Auswirkung des Einfangens der Elektronen in der Elektronenakkumulation von denen des Einfangens der Löcher zu trennen. Es ist zu erkennen, dass bei der zweiten Messung der Löcherstrom deutlich erhöht ist, während der Elektronenstrom reduziert ist. Wie oben beschrieben wurde, ist dieser Effekt auf die Schwellspannungsverschiebung durch das Einfangen von Elektronen zurückzuführen. Bei den anschließenden Messungen in Elektronenakkumulation ohne vorherige Löcherakkumulation (offene Kreise) wird der Verlauf der zweiten Messung in der Elektronenakkumulation gut reproduziert. Die Tatsache, dass die zweite Messung reproduziert wird, zeigt, dass zwar eingefangene Elektronen vorhanden sind, die Akkumulation der Löcher jedoch keine langfristige Auswirkung auf das Bauteilverhalten hat und deshalb keine Löcherfallen vorhanden sind, die auf der hier betrachteten Zeitskala von einigen Sekunden stabil besetzt bleiben.

Die zeitabhängigen Messungen bestätigen, dass Elektronenfallen in dem Bauteil vorhanden sind, die über mehrere Sekunden stabil besetzt sind. Im Gegensatz hierzu liegen keine Löcherfallen vor, die das Bauteilverhalten langfristig beeinflussen.

Um die zeitliche Verschiebung der Rekombinationszone in Abbildung 5.4 zu analysieren, kann im Rahmen eines einfachen Modells die Schwellspannungsverschiebung durch den Elektroneneinfang in der Nähe des Drainkontakts berechnet werden. Als Ausgangspunkt für die zeitliche Entwicklung der gefangenen Elektronendichte n_t kann die Ratengleichung 5.1 herangezogen werden [126]. Das thermische Befreien der Elektronen aus den Fallenzuständen ist vernachlässigt.

$$\frac{dn_t(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_t} n_f(t) \quad (5.1)$$

n_f beschreibt die Dichte der freien Ladungsträger, τ_t ist die Zeitkonstante für das Einfangen der Elektronen. Die gesamte Ladungsträgerdichte $n_f(t) + n_t(t)$ ist zeitlich konstant. In dem betrachteten Sättigungsregime der Elektronenleitung nimmt aufgrund der Potentialverteilung im Transistor-kanal die Elektronendichte am Drainkontakt stark ab [9]. Die Ladungsdichte am Drainkontakt wird in Gleichung 5.2 mit der Konstanten $\rho_{0,D}$ berücksichtigt.

$$\rho_{0,D} = e_0 (n_f(t) + n_t(t)) \quad (5.2)$$

Mit Gleichung 5.2 kann $n_f(t)$ in Gleichung 5.1 eliminiert werden und man erhält Gleichung 5.3.

$$\frac{dn_t(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_t} \cdot (\rho_{0,D}/e_0 - n_t(t)) \quad (5.3)$$

Aus der Lösung von Gleichung 5.3 mit der Randbedingung $n_t(0) = 0$ kann die Schwellspannungsverschiebung $\Delta U_{th}(t) = n_t(t)e_0/C$ berechnet werden.

$$\Delta U_{th}(t) = \frac{\rho_{0,D}}{C} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_t}\right) \right) \quad (5.4)$$

Gleichung 5.4 beschreibt die Schwellspannungsverschiebung durch das Einfangen von Elektronen am Drainkontakt. Sobald sich die Rekombinationszone vom löcherinjizierenden Kontakt ablöst, wird der Strom zwischen diesem Kontakt und der Rekombinationszone durch Löcher getragen. Im löcherdominierten Kanalbereich kann die zeitliche Entwicklung der Schwellspannung nicht mit Gleichung 5.4 beschrieben werden, weshalb die vollständige Beschreibung der zeitabhängigen Bewegung der Rekombinationszone durch den Kanal im Rahmen der hier getroffenen Annahmen nicht möglich ist. Jedoch kann der Zusammenhang in Gleichung 5.4 verwendet werden, um die Zeit nach dem Anschalten des Bauteils bis zum Ablösen der Rekombinationszone vom löcherinjizierenden Drainkontakt zu beschreiben. Als Bedingung für das Ablösen der Rekombinationszone kann die Randbedingung des ambipolaren Transportregimes eingesetzt werden ($U_G - U_{th,h} - \Delta U_{th}(t) = U_D$). Folglich tritt das Leuchten am Drainkontakt bereits im unipolaren Transportregime auf. Diese Beobachtung wird in Abschnitt 5.3 diskutiert. Setzt man Gleichung 5.4 in die Randbedingung für das ambipolare Transportregime ein, erhält man für die Zeit zwischen dem Anlegen der Spannung und dem Ablösen der Rekombinationszone t_{krit} den Zusammenhang in Gleichung 5.5.

$$t_{krit} = -\tau_t \cdot \ln \left(\frac{\rho_{0,D}/C + U_D + U_{th,h} - U_G}{\rho_{0,D}/C} \right) \quad (5.5)$$

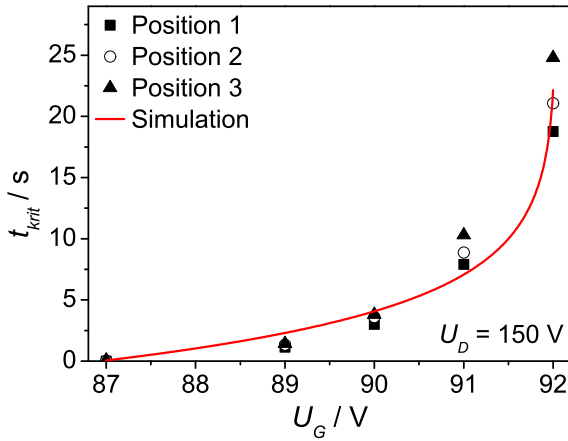


Abbildung 5.7: Zeit, die nach dem Anlegen der jeweiligen Spannungen bis zum Ablösen der Rekombinationszone vom löcherinjizierenden Kontakt vergeht. Das Ablösen der Rekombinationszone wurde für verschiedene Positionen entlang des Transistorkanals bestimmt. Ebenfalls eingezeichnet ist die Simulation des AblöSENS der Rekombinationszone nach Gleichung 5.5. (Bauteil: Si-p⁺⁺ / SiO₂ / PS / Pentacen / Ca/Au)

Gemäß Gleichung 5.5 ist t_{krit} sowohl von $\rho_{0,D}$ und τ_t , als auch von den angelegten Spannungen abhängig. Bei konstanter Drainspannung und zunehmender Gatespannung nimmt die Zeit zwischen dem Anlegen der Spannung und dem Ablösen der Rekombinationszone zu, da mit zunehmender Gatespannung das Bauteil tiefer im unipolaren n-Typ-Regime betrieben wird. Folglich ist eine größere Schwellspannungsverschiebung ΔU_{th} nötig, bevor sich die Rekombinationszone ablösen kann. In Abbildung 5.7 ist t_{krit} über der Zeit für drei verschiedene Positionen im Transistorkanal aufgetragen. Ebenfalls eingezeichnet ist die Simulation von t_{krit} nach Gleichung 5.5 mit der Gatespannung. Als Parameter für die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten wurde die Schwellspannung für die Löcherakkumulation $U_{th,h}$, die Zeitkonstante τ_t und $\rho_{0,D}$ verwendet.

Für die Schwellspannung erhält man aus der Anpassung einen Wert von $U_{th,h} = -63,06 V$. Der Wert ist ca. 20 V kleiner als die Schwellspannung, die aus der Transfercharakteristik extrahiert werden kann (vgl. Tabelle 5.1). Beim Vergleich der Schwellspannungen ist jedoch zu beachten, dass die Bedingungen im Transistorkanal bei der Extraktion der Kennwerte vollständig unterschiedlich sind: Bei der Berechnung der Schwellspannung aus der Kennlinie wird das Bauteil im Sättigungsbereich der Löcherakkumulation betrieben. Dadurch treten im Bauteil in der Nähe des injizierenden Kontakts hohe Löcherdichten auf, während in der Nähe des ejizierenden Kontakts die Löcherdichten sehr niedrig sind. Die berechneten Kennwerte werden integral über die Bereiche unterschiedlicher Dichte bestimmt. In dem hier beschriebenen Experiment ist beim Ablösen der Rekombinationszone das Bauteil von Elektronen dominiert und nur in der Nähe des Drainkontakts tritt eine sehr niedrige Löcherdichte auf. Darüber hinaus können eventuelle Injektionsbegrenzungen bei der Löcherinjektion die berechnete Schwellspannung $U_{th,h}$ in dem hier betrachteten Regime anders beeinflussen als beim Bauteilbetrieb im p-Typ-Regime (vgl. Abschnitte 4 und 5.3). Die Vergleichbarkeit der hier ermittelten Kennwerte zu denen aus der Kennlinie ist deshalb nicht gegeben.

Als Zeitkonstante für das Einfangen der Elektronen erhält man einen Wert von $\tau_t = 4,4 s$. Ähnliche Zeitkonstanten wurden für den Einfang von Elektronen im Gatedielektrikum in Tunneldistanz zur Akkumulationsschicht berichtet [62] und könnten somit auch hier ein Indiz dafür sein, dass die Elektronen im Dielektrikum eingefangen werden. Für die Ladungsdichte am Drainkontakt erhält man einen Wert von $\rho_{0,D} = 4,78 \times 10^{-8} C cm^{-2}$. Bei Annahme einer konstanten Schwellspannung $U_{th,e}$ im Transistorkanal und einer verschwindenden Dichte beweglicher Ladungsträger im

Sättigungsregime am Drainkontakt, würde man eine Elektronendichte von $5,04 \times 10^{-7} \text{ C cm}^{-2}$ erwarten. Der Vergleich des theoretisch erwarteten und des berechneten Werts zeigt, dass die Elektronendichte am Drainkontakt kleiner wird als die Dichte, die durch die Schwellspannung $U_{th,e}$ vorgegeben ist. Dieses Verhalten zeigt, dass im Sättigungsbereich ebenso wie im Bereich der Rekombinationszone (vgl. Abschnitt 2.3.3) das Konzept konstanter Schwellspannungen fraglich ist.

Die diskutierten Messungen zeigen, dass in den OLEFETs, in denen die Rekombinationszone nicht über längere Zeiten im Transistorkanal stabilisiert werden kann, Elektronenfallen vorhanden sind. Mit Hilfe zeitabhängiger Strommessungen wurde gezeigt, dass das Bauteilverhalten durch die Akkumulation von Elektronen, nicht aber durch Löcherakkumulation langfristig beeinflusst werden kann. Anhand eines Modells, dass die Entwicklung der Schwellspannungen durch den Elektroneneinfang beschreibt, konnte die zeitabhängige Bewegung der Rekombinationszone analysiert werden. Die Ergebnisse sind ein deutliches Indiz dafür, dass die zeitabhängige Drift der Rekombinationszone auf das Füllen von Elektronenfallen und die damit verbundene Schwellspannungsverschiebung zurückzuführen ist.

5.3 Einfluss der Kontaktbildung auf das Bauteilverhalten

In der Bauteilgeometrie, die für die acenbasierten OLEFETs verwendet wird, sind die Kontaktmetalle für die Injektion der Elektronen und Löcher in den Halbleiter so gewählt, dass möglichst niedrige Injektionsbarrieren für beide Ladungsträgersorten vorliegen. Aufgrund der niedrigen Injektionsbarrieren ist die Strom-Spannungs-Charakteristik maßgeblich durch die Eigenschaften des Transistorkanals dominiert. Im Gegensatz zur Strom-Spannungs-Charakteristik werden durch die niedrigen Injektionsbarrieren an Source und Drain die Emissionscharakteristika der OLEFETs signifikant von den Verhältnissen an den Kontakten bestimmt, insbesondere tritt Leuchten in den unipolaren Transportregimen auf. Im folgenden Kapitel wird deshalb das Leuchten in den unipolaren Bereichen untersucht und gezeigt, dass es durch die Wahl ohmscher oder blockierender Kontakte gezielt beeinflusst werden kann. Die Diskussion beschränkt sich auf Bauteile, in denen Ditetracen als Halbleiter verwendet ist. Für die OLEFETs basierend auf Tetracen und Pentacen ist prinzipiell ein ähnliches Verhalten zu beobachten.

5.3.1 Lumineszenz in den unipolaren Transportbereichen

Im Fall des kontaktlimitierten Bauteils mit F8BT als aktive Schicht konnte im Kapitel 4 gezeigt werden, dass das Leuchten aus dem Transistorkanal hauptsächlich im ambipolaren Transportregime auftritt. Im Übergangsbereich aus dem ambipolaren Transportregime in die unipolaren Bereiche konnte zwar Lumineszenz nachgewiesen werden, jedoch nimmt die Lumineszenzintensität exponentiell ab, je stärker das Bauteil in den unipolaren Bereichen betrieben wird. Grundsätzlich stimmt somit die Lumineszenzcharakteristik des F8BT-Transistors mit den theoretischen Erwartungen überein: Im ambipolaren Transportregime, in dem die maximale Intensität auftritt, sind beide Ladungsträgersorten im Transistorkanal vorhanden und können strahlend rekombinieren. In den unipolaren Regimen verschwindet die Lumineszenz. Als Ursprung des Leuchtens in den Über-

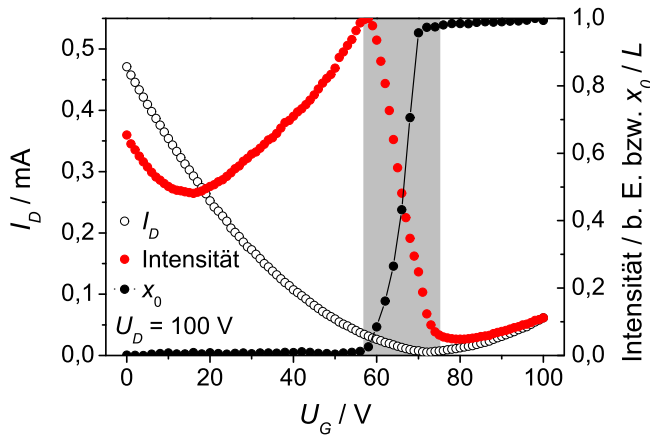


Abbildung 5.8: Transferkennlinie eines ditetracenbasierten Transistors bei $U_D = 100 \text{ V}$. Eingezeichnet sind die Strom-Spannungs-Charakteristik, die spannungsabhängige Position der Rekombinationszone x_0 und die Lumineszenzintensität. Aus der Strom-Spannungs-Charakteristik können die Beweglichkeiten zu $\mu_e = 0,084 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\mu_h = 0,196 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berechnet werden. Grau hinterlegt ist der Spannungsbereich, bei dem sich nach den Schwellenspannungen ($U_{th,e} = 56,9 \text{ V}$ und $U_{th,h} = 24,9 \text{ V}$) das Bauteil im ambipolaren Transportregime befindet. (Bauteil: $\text{Si-p}^{++} / \text{SiO}_2 / \text{PVCH} / \text{Ditetracen} / \text{Ca/Au}$)

gangsbereichen aus dem ambipolaren in die unipolaren Regime wurde diskutiert, dass aufgrund der äußeren Spannungen die Injektion von Ladungsträgern möglich ist, obwohl der Injektionsstrom dieser Ladungsträgersorte durch eine hohe Barriere limitiert ist. Als Ursachen dafür, dass das Leuchten in diesem Bereich theoretisch nicht beschrieben wird, wurden die Modellannahmen der unendlich starken Ladungsträgerrekombination und die eindimensionale Bauteilbeschreibung herangezogen.

Im Fall der acenbasierten OLEFETs weicht die beobachtete Leuchtcharakteristik deutlich von der theoretisch erwarteten Charakteristik und der des F8BT-Bauteils ab. Abbildung 5.8 zeigt die Transfercharakteristik eines ditetracenbasierten Transistors bei einer konstanten Drainspannung von $U_D = 100 \text{ V}$. Neben der Strom-Spannungs-Charakteristik ist ebenfalls die spannungsabhängige Position der Rekombinationszone x_0 und die emittierte Intensität eingezeichnet. Grau hinterlegt ist der ambipolare Bereich, der sich gemäß der Einteilung der Transportbereiche in Abschnitt 2.3.2 aus der Bedingungen $U_{th,e} \leq U_G \leq U_D + U_{th,h}$ ergibt. Im ambipolaren Transportregime bewegt sich die Rekombinationszone durch den Transistorkanal und die Kanalpolarität ändert sich von p- zu n-Typ. Betrachtet man die emittierte Lumineszenzintensität in Abbildung 5.8, zeigt sich in den unipolaren Transportregimen ein unerwartetes Verhalten: Im Bereich kleiner Gatespannungen ($U_G < 16 \text{ V}$) steigt die Lumineszenzintensität mit abnehmender Gatespannung an, obwohl das Bauteil bei abnehmender Gatespannung tiefer im unipolaren p-Typ-Regime betrieben wird. Ein ähnliches Verhalten ist bei hohen Gatespannungen zu erkennen. Für $U_G > 80 \text{ V}$ und somit im unipolaren n-Typ-Regime nimmt die Intensität proportional zum Strom zu. Das Leuchten in den unipolaren Transportregimen und insbesondere die Zunahme der Intensität, je tiefer das Bauteil in den unipolaren Regimen betrieben wird, widerspricht dem Modell zur Beschreibung der ambipolaren OFETs, das in Abschnitt 2.3.2 diskutiert wurde.

Eine Erklärung für die Lumineszenz in den unipolaren Transportregimen ist die Ausbildung eines Ladungsträgerreservoirs durch die Kontaktbildung zwischen dem Metall und dem organischen Halbleiter. Betrachtet man die Austrittsarbeit des Calciums und die Elektronenaffinität von Ditetracen, ist im Rahmen des Mott-Schottky-Modells für die Injektion von Elektronen eine Barriere zu erwarten, die kleiner als 200 meV ist. Nimmt man an, dass es sich bei Ditetracen um einen undotierten Halbleiter handelt, beträgt darüber hinaus die Austrittsarbeitendifferenz der beiden Materialien ca. 1 eV . Wie in Abschnitt 2.2.1 diskutiert wurde, kommt es bei der Kontaktbildung

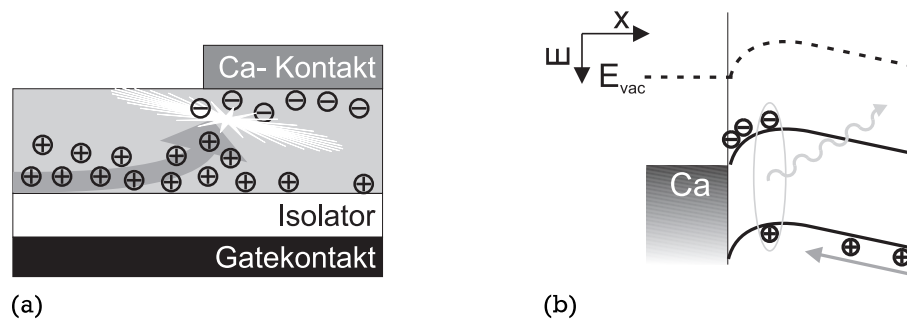


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der Kontaktbildung zwischen Metall und Halbleiter. Bei der Kontaktierung von Ditetracen mit Calcium findet ein Elektronentransfer vom Calcium ins Ditetracen statt, der zur Ausbildung eines Elektronenreservoirs im organischen Halbleiter führt. Im unipolaren p-Typ-Regime können die Löcher aus dem Transistorkanal mit den Elektronen aus dem Reservoir rekombinieren und es kann zu Lichtemission kommen. In (a) ist dieses Verhalten in der x-y-Darstellung skizziert, (b) zeigt das Energiediagramm im Kontaktbereich.

zwischen zwei Materialien mit unterschiedlicher Austrittsarbeit zu einem Ladungstransfer, durch den sich die elektrochemischen Potentiale an der Grenzfläche angleichen. Dieser Ladungstransfer führt zur Ausbildung eines Ladungsträgerreservoirs in der Nähe der Metall-Halbleiter-Grenzfläche. Experimentell konnte für den Halbleiter Pentacen mit fotoelektronenspektroskopischen Messungen gezeigt werden, dass beim Aufbringen eines Alkalimetalls ein Elektronentransfer vom Metall ins Pentacen stattfindet [127, 128].

Berücksichtigt man das Elektronenreservoir, das sich am Calcium-Ditetracen-Kontakt im organischen Halbleiter ausbildet, kann das Leuchten im unipolaren Transportregime erklärt werden [129]: Im unipolaren p-Typ-Regime fließen Löcher vom Gold- zum Calciumkontakt. An der Calciumelektrode werden die Löcher ausgelesen. Für den Fall, dass sich an der Calciumelektrode ein Ladungsträgerreservoir ausbildet, das durch den Drainstrom nicht verarmt werden kann, treffen die Löcher, bevor sie abfließen, auf die Elektronen in dem Reservoir und können strahlend rekombinieren. Da sich das Ladungsträgerreservoir in das Halbleitervolumen erstreckt, findet die Ladungsträgerrekombination nicht an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche sondern im Halbleitervolumen statt, wodurch die Ladungsträgerrekombination zur Lichtemission führen kann. Dieser Effekt ist in Abbildung 5.9 skizziert. Die Abbildung 5.9a zeigt das Ladungsträgerreservoir schematisch in der örtlichen Darstellung des Calciumkontakts und des Transistorkanals. In Abbildung 5.9b ist das entsprechende Energiediagramm für den Kontaktbereich gezeigt. Solange das Ladungsträgerreservoir durch den Strom nicht entleert wird, bleibt die Proportionalität zwischen der emittierten Intensität und dem Drainstrom, die im ambipolaren Transportregime auftritt, über den ambipolaren Bereich hinaus im unipolaren Bereich erhalten. Die Nähe der Emissionszone zum Metallkontakt kann jedoch zu Effizienzverlusten führen, wie weiter unten beschrieben wird.

Während das Leuchten im unipolaren p-Typ-Regime die Ausbildung eines Elektronenreservoirs im Bereich des Calciumkontakts anzeigt, das im stationären Bauteilbetrieb stabil ist, lässt das Leuchten im unipolaren n-Type-Regime scheinbar auf ein stabiles Löcherreservoir am Goldkontakt schließen. Unterschiede zwischen dem Calcium- und dem Goldkontakt werden in Abschnitt 5.3.2 diskutiert.

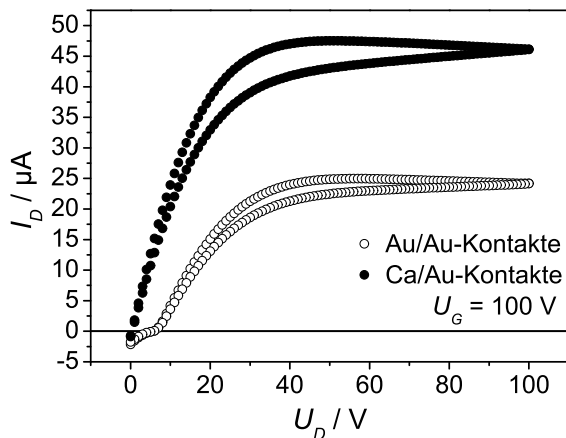


Abbildung 5.10: Ausgangskennlinien von zwei OFETs mit entweder Calcium oder Gold für die Elektroneninjektion. Prozessbedingt hat das Calcium/Gold-Bauteil ein anderes Verhältnis der Kanalbreite W zur Kanallänge L als das Gold/Gold-Bauteil. Um die Daten unabhängig von der Kanallänge vergleichen zu können, wurden die Originaldaten des Calcium/Gold-Bauteils auf das W/L -Verhältnis des Gold/Gold-Bauteils umgerechnet. (Bauteile: $\text{Si-p}^{++} / \text{SiO}_2 / \text{PVCH} / \text{Ditetracen} / \text{Ca/Au}$ und $\text{Si-p}^{++} / \text{SiO}_2 / \text{PVCH} / \text{Ditetracen} / \text{Au/Au}$)

Um zu bestätigen, dass das Leuchten im unipolaren p-Typ-Regime durch die Kontaktbildung zwischen Ditetracen und Calcium entsteht, kann das Metall für den elektroneninjizierenden Kontakt variiert werden. Wird anstatt Calcium Gold für die Elektroneninjektion verwendet, ist mit einer Injektionsbarriere von ca. 2 eV zu rechnen und die Ausbildung eines Elektronenreservoirs im Ditetracen kann ausgeschlossen werden. Die erwartete Injektionsbegrenzung für die Elektronen aus Gold wird in Abbildung 5.10 im Vergleich der Ausgangskennlinien bei Verwendung von Calcium bzw. Gold für die Elektroneninjektion bestätigt. Während der Strom in dem Bauteil mit den Calcium/Gold-Kontakten¹ im Bereich kleiner Drainspannungen linear ansteigt, zeigt das Gold/Gold-Bauteil einen nichtlinearen Anstieg des Stroms. Wie in Abschnitt 4.2.2 diskutiert wurde, zeigt dieses Verhalten die Limitierung des Stroms durch die Injektionsbarriere.

Abbildung 5.11 zeigt ein Foto des Transistorkanals eines ditetracenbasierten Transistors mit reinen Goldkontakten während des Betriebs im ambipolaren Regime. Im Kanal ist deutlich der Leuchtstreifen zu erkennen, der die Rekombinationszone der Elektronen und Löcher anzeigt. Während in diesem Bauteil für die Löcherinjektion im Rahmen des Mott-Schottky-Modells eine kleine Barriere zu erwarten ist, muss für die Elektroneninjektion eine Barriere von mehr als 2 eV angenommen werden. Die Tatsache, dass die Elektroneninjektion hier effizient genug ist, um ein deutlich sichtbares Leuchten im Transistorkanal zu ermöglichen, ist auf die verwendete Top-Contact-Bottom-

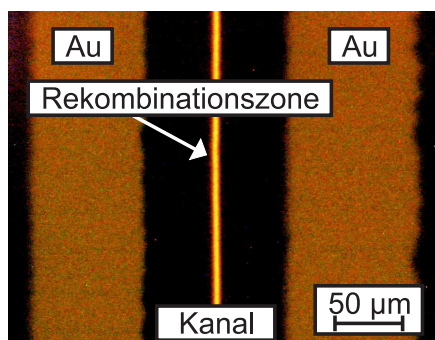


Abbildung 5.11: Foto des Kanal eines ditetracenbasierten Transistors im ambipolaren Transportregime. Sowohl für den Source- als auch den Drainkontakt wurde Gold verwendet. (Bauteil: $\text{Si-p}^{++} / \text{SiO}_2 / \text{PVCH} / \text{Ditetracen} / \text{Au/Au}$)

¹ In dieser Schreibweise bezeichnet Calcium das Metall der Sourceelektrode, aus der die Elektronen injiziert werden, und Gold das Metall des Drainkontakts. Analog hierzu ist in dem Gold/Gold-Bauteil sowohl für den Source-, als auch den Drainkontakt Gold verwendet.

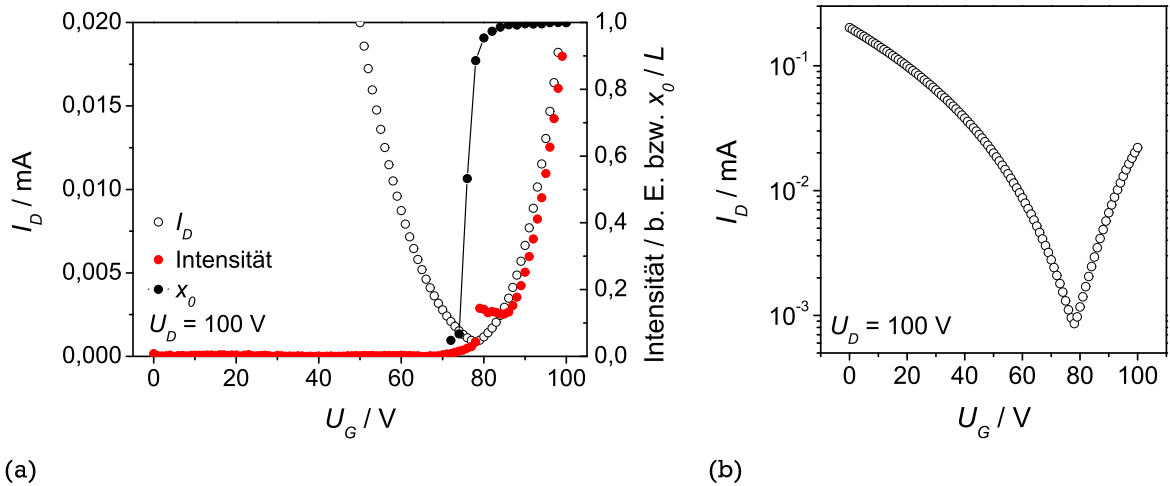


Abbildung 5.12: Transferkennlinie eines ditetracenbasierten OLEFETs. In (a) ist die Strom-Spannungs-Charakteristik, die spannungsabhängige Position der Rekombinationszone x_0 und die emittierte Lumineszenzintensität gezeigt. Die Skalierung für den Drainstrom ist so gewählt, dass im Bereich hoher Gatespannungen die emittierte Intensität mit dem Strom vergleichbar ist. In (b) ist nochmals der Drainstrom, jedoch über den gesamten Gatespannungsbereich gezeigt. Aus dem Strom können die Kennwerte für den Löchertransport mit $U_{th,h} = -30,3$ V und $\mu_h = 0,111 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berechnet werden. (Bauteil: Si- p^{++} / SiO_2 / PVCH / Ditetracen / Au/Au)

Gate-Geometrie zurückzuführen, durch die die Elektroneninjektion aus der gesamten Kontaktfläche möglich ist (vgl. Abschnitt 4.4.1). Von pentacenbasierten OFETs ist Ambipolarität trotz ähnlich hoher Injektionsbarrieren bekannt [8, 69].

Um zu Überprüfen, ob durch die Variation des Metalls für die Elektroneninjektion von Calcium zu Gold das Leuchten im unipolaren p-Typ-Regime beeinflusst wird, ist in Abbildung 5.12 die Transfercharakteristik und die emittierte Intensität eines ditetracenbasierten OLEFETs mit Gold/Gold-Kontakten gezeigt. In Abbildung 5.12a ist die Skalierung für den Strom so gewählt, dass er mit der emittierten Intensität vergleichbar ist. Abbildung 5.12b zeigt den Drainstrom im gesamten Spannungsbereich. Die Zunahme des Stroms bei hohen und niedrigen Gatespannungen zeigt deutlich den ambipolaren Charakter des Bauteils. Grundsätzlich ist die Transfercharakteristik dieses Bauteils vergleichbar mit der Kennlinie des Calcium/Gold-Bauteils (vgl. Abbildung 5.8). Im Gegensatz zur Strom-Spannungs-Charakteristik unterscheidet sich die Lumineszenzcharakteristik dieses Bauteils signifikant von der des Calcium/Gold-Transistors: Wie oben besprochen wurde, emittiert das Bauteil mit den Calcium/Gold-Kontakten Licht über den gesamten betrachteten Gatespannungsbereich. Der OLEFET mit den Gold/Gold-Kontakten zeigt hingegen für $U_G < 70$ V keine messbare Lumineszenz. In dem Intervall $70 \text{ V} \leq U_G \leq 80 \text{ V}$ steigt die Intensität an, durchläuft ein schmales Maximum und steigt bis $U_G = 100 \text{ V}$ proportional zum Strom an.

Die fehlende Lumineszenz im unipolaren p-Typ-Regime des OLEFETs mit Gold/Gold-Kontakten bestätigt die Vermutung, dass die Lumineszenz im unipolaren p-Typ-Regime des Calcium/Gold-Bauteils durch den Elektronentransfer vom Calcium in das Ditetracen und somit durch das Elektronenreservoir im Halbleiter entsteht. Bei Verwendung von Gold für die Elektroneninjektion sind

die Injektionsverhältnisse für Elektronen schlecht, und es bildet sich kein Elektronenreservoir in der Nähe des Sourcekontakts aus. Die Löcher fließen deshalb ohne zu rekombinieren aus dem Transistorkanal in den Metallkontakt ab. Es kann keine Lumineszenz entstehen.

Durch die Ausbildung eines stabilen Ladungsträgerreservoirs bleibt prinzipiell die Proportionalität zwischen der Lumineszenzintensität und dem Drainstrom über den ambipolaren Bereich hinaus in das unipolare p-Typ-Regime erhalten. Im unipolaren Bereich können sich jedoch die Bedingungen für den strahlenden Exzitonenzerfall ändern, z. B. durch die Bewegung der Rekombinationszone aus dem Transistorkanal in die Nähe des Metallkontakts. Um den Einfluss des Stroms auf die Intensität von anderen Faktoren zu trennen, bietet sich die externe Quanteneffizienz an, die sich als Quotient der Intensität und des Drainstroms berechnet. Der Verlauf der Effizienz in Abhängigkeit der Gatespannung ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Die Effizienz ist aus dem Drainstrom und der Intensität berechnet, die in Abbildung 5.8 gezeigt wurden. Um die verschiedenen Transportbereiche trennen zu können, ist außerdem die Position der Rekombinationszone und der Drainstrom in der Darstellung von $\sqrt{I_D}$ gegen U_G gezeigt. An die Transferkennlinie sind die linearen Anpassungen für den Bereich der Elektronenleitung und der Löcherleitung eingezeichnet, aus deren Nulldurchgang die jeweiligen Schwellspannungen berechnet werden können. Anhand der Schwellspannungen kann der ambipolare Bereich bestimmt werden, der in Abbildung 5.13 grau hinterlegt ist. Im unipolaren p-Typ-Regime ($U_G < 57\text{V}$) befindet sich die Rekombinationszone am Sourcekontakt. Die Effizienz nimmt in diesem Regime mit steigender Gatespannung kontinuierlich von 3 % auf 77 % des Maximalwertes zu. Im anschließenden ambipolaren Transportregime ($57\text{V} < U_G < 75\text{V}$) wird die Effizienz maximal und bleibt recht konstant. In diesem Bereich ist die Rekombinationszone weit entfernt von den Metallkontakten im Transistorkanal. Sobald sich die Rekombinationszone dem Drainkontakt nähert, verringert sich die Effizienz wieder. Ab $U_G = 75\text{V}$ nimmt die Effizienz mit weiter ansteigender Gatespannung wieder kontinuierlich ab. Bei $U_G = 100\text{V}$ ist sie bis auf 5 % des Maximalwertes abgesunken.

In einer separaten Messungen wurde die maximale externe Quanteneffizienz des ditetracenbasierten OLEFETs quantifiziert und zu ca. $10^{-2}\%$ bestimmt. Dieser Wert ist deutlich niedriger als die externe Quanteneffizienz des F8BT-Bauteils, die mit bis zu 0,85 % angegeben wird [75]. Für OLEFETs mit kristallinen Materialien als aktive Schicht werden jedoch vergleichbare Werte berichtet [80]. Der signifikante Unterschied zwischen den Quanteneffizienzen des F8BT-Bauteils und der OLEFETs mit kristallinen und polykristallinen Materialien lässt darauf schließen, dass eine kristalline Struktur der Materialien zwar hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten und damit hohe Stromdichten erlaubt, jedoch der strahlende Exzitonenzerfall ineffizienter ist. Aufgrund der hohen Ströme in dem ditetracenbasierten Bauteil ist die emittierte Lichtleistung jedoch vergleichbar mit der des F8BT-Bauteils: Zaumseil et al. [73] berichten eine Lichtleistung pro Kanalbreite W von $2,5 \times 10^{-6} \text{W m}^{-1}$ für den F8BT-basierten OLEFET. Aufgrund der hohen Stromdichten in dem ditetracenbasierten Bauteil konnten beim Betrieb dieses OLEFETs bei $U_G = 0\text{V}$ und $U_D = 177\text{V}$ eine Lichtleistung von $1,04 \times 10^{-5} \text{W m}^{-1}$ gemessen werden. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass Naber et al. [58] durch eine Modifikation des Aufbaus des F8BT-Transistors Lichtleistungen von ca. $2,8 \times 10^{-4} \text{W m}^{-1}$ erreichen konnten.

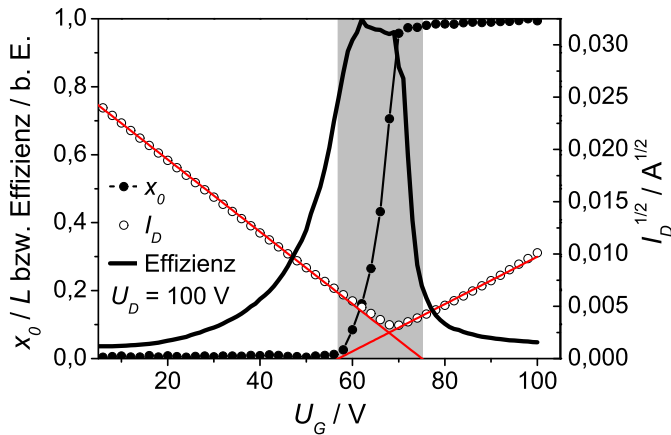


Abbildung 5.13: Spannungabhängige Position der Rekombinationszone, Effizienz und Drainstrom ($\sqrt{I_D}$ gegen U_G). Die Effizienz und die spannungsabhängige Rekombinationszone wurden in getrennten Messungen bestimmt. Grau hinterlegt ist der Bereich, in dem sich das Bauteil nach den Schwellspannungen im ambipolaren Transportregime befindet. (Bauteil: Si- p^{++} / SiO₂ / PVCH / Ditetracen / Ca/Au)

Der Verlauf der Effizienz in Abbildung 5.13 zeigt, dass die effizienteste Lumineszenz im ambipolaren Bereich entsteht, obwohl auch in den unipolaren Transportbereichen intensives Leuchten auftritt. Der Grund hierfür ist, dass im ambipolaren Bereich die Ladungsträgerrekombination weit entfernt von den Metallkontakten stattfindet. In den unipolaren Transportregimen kann es hingegen aufgrund der Nähe zu den Metallkontakten zu einem strahlungslosen Transfer der Exzitonenergie an die Metallkontakte [12, 13, 51] und zur Plasmonenanregung in den Source- und Drainkontakten [59] kommen. Wie im Abschnitt 4.4.2 diskutiert wurde, können die Ladungsträger im Bereich der Kontakte außerdem auf unterschiedlichen Perkolationspfaden aneinander vorbei laufen, wodurch es zu keiner Exzitonbildung kommt, sondern zur strahlungslosen Ladungsträgerauslese [12, 13, 51]. Die strahlungslose Ladungsträgerejektion sollte insbesondere bei Kontakten von Bedeutung sein, an denen kein Ladungsträgerreservoir vorhanden ist. An ohmschen Kontakten ist hingegen mit einer so hohen Ladungsträgerdichte zu rechnen, dass ein Durchlaufen der komplementären Ladung bis zu der Metallgrenzfläche unwahrscheinlich ist. Der strahlungslose Transfer der Exzitonenergie an das Metall und die Plasmonenanregung sind jedoch grundsätzlich möglich. Darüber hinaus muss beachtet werden, dass in den unipolaren Regimen die Rekombinationszone teilweise von den Metallkontakten überdeckt sein kann (vgl. Abbildung 5.9a). Aufgrund der ineffizienten Lumineszenz in den unipolaren Transportregimen sollte für eine Intensitätssteigerung aus OLEFETs der Strom im ambipolaren Transportregime erhöht werden. Eine Erhöhung der Intensität in den unipolaren Bereichen durch eine Steigerung des Drainstroms führt hingegen stets zu einer ineffizienten Lumineszenz.

Zusammenfassend wurde in diesem Abschnitt demonstriert, dass für den Fall kleiner Injektionsbarrieren die Lichtemission in den unipolaren Transportbereichen möglich ist. Durch die Variation des Kontaktmetalls wurde dieser Effekt für die Elektroneninjektion im Detail untersucht. Wird Calcium für die Elektroneninjektion verwendet, tritt Leuchten im unipolaren p-Typ-Regime auf. Bei der Wahl von Gold, dessen Austrittsarbeit nicht an die Elektronenaffinität des Halbleiters angepasst ist und dadurch einen limitierten Kontakt für die Elektroneninjektion ausbildet, wird die Lumineszenz im Bereich der Löcherleitung vollständig unterdrückt. Dieses Verhalten zeigt, dass die Lumineszenz im unipolaren p-Typ-Regime durch die Ausbildung eines ohmschen Kontakts zwischen Calcium und Ditetracen entsteht. Der Verlauf der Effizienz in den unipolaren Bereichen und

im ambipolaren Regime zeigt, dass die effizienteste Lumineszenz im ambipolaren Transportregime stattfindet, obwohl auch in den unipolaren Bereichen eine hohe Lumineszenzintensität aus dem Transistorkanal gemessen werden kann.

5.3.2 Bewertung des Metall-Halbleiter-Kontakts

Am Beispiel des dietetracenbasierten OLEFETs wurde gezeigt, dass für niedrige Barrieren für die Ladungsträgerinjektion Leuchten in den unipolaren Transportregimen möglich ist. Für den Calciumkontakt wurde als Erklärung für das Leuchten die Ausbildung eines ohmschen Kontakts und damit eines Elektronenreservoirs in der Nähe der Calcium-Ditetracen-Grenzfläche herangezogen. Durch die Variation des Kontaktmetalls wurde bestätigt, dass das Leuchten im unipolaren p-Typ-Regime von dem verwendeten Kontaktmetall für die Elektroneninjektion abhängt. Das Leuchten im unipolaren n-Typ-Regime zeigt scheinbar die Ausbildung eines Löcherreservoirs im organischen Halbleiter an. In diesem Kapitel werden Unterschiede zwischen der Löcherinjektion aus Gold und der Elektroneninjektion aus Calcium diskutiert.

In den in Abschnitt 5.3.1 diskutierten Charakteristika wurde das Leuchtverhalten im ambipolaren Regime und in den unipolaren Sättigungsbereichen betrachtet. Sowohl im Sättigungsbereich der Elektronenleitung, als auch im Sättigungsbereich der Löcherleitung konnte aus dem Calcium/Gold-Bauteil Elektrolumineszenz beobachtet werden. Sind Ladungsträgerreservoirs im Bereich der Kontakte vorhanden, die im stationären Bauteilbetrieb nicht erschöpft werden, ist Lumineszenz auch in den Linearbereichen zu erwarten. Abbildung 5.14 zeigt die Messungen der Ausgangskennlinien im Bereich der Elektronen- und Löcherakkumulation und die gleichzeitig gemessenen Lumineszenzcharakteristika eines Calcium/Gold-Transistors. Wie für die Ausbildung des Elektronenreservoirs am Calciumkontakt erwartet wird, setzt im unipolaren p-Typ-Regime das Leuchten am Calciumkontakt ein, sobald ein Strom durch den Transistorkanal fließt.² Im Bereich der Elektronenleitung bei positiven Spannungen sättigt der Drainstrom ab einer Drainspannung von $U_D \approx 28\text{ V}$. Das Leuchten am Goldkontakt setzt erst ab $U_D = 50\text{ V}$, und somit im Sättigungsbereich der Elektronenleitung, ein und steigt bis $U_D = U_G = 100\text{ V}$ kontinuierlich an. Der Unterschied des Lumineszenzverhalts in der Ausgangskennlinie lässt darauf schließen, dass der Goldkontakt andere Bedingungen für die Löcherinjektion bietet als der Calciumkontakt für die Elektroneninjektion. Insbesondere die fehlende Lumineszenz am Goldkontakt im Linearbereich der Elektronenleitung ist ein Hinweis darauf, dass im Bauteilbetrieb kein Löcherreservoir am Goldkontakt vorhanden ist.

Eine Methode, um den Kontakt zwischen Metall und Halbleiter während des Bauteilbetriebs zu charakterisieren, ist die Messung der Potentialverteilung im Bereich der Kontakte. Im Fall der verwendeten Top-Contact-Geometrie wurde hierzu mittels KPFM das Oberflächenpotential entlang des Kontakts und in der Nähe des Kontakts im Transistorkanal gemessen. Im Gegensatz zu den

² Im p-Typ-Regime in Abbildung 5.14 nimmt für $-68\text{ V} > U_D > -100\text{ V}$ die Lichtintensität trotz zunehmendem Drainstrom ab. Wird die Drainspannung weiter bis in den ambipolaren Bereich reduziert (nicht gezeigt), steigt die Intensität wieder an. Im Bereich des Sättigungspunkts tritt somit ein lokales Intensitätsminimum auf. Der Ursprung dieses Minimums konnte nicht abschließend geklärt werden.

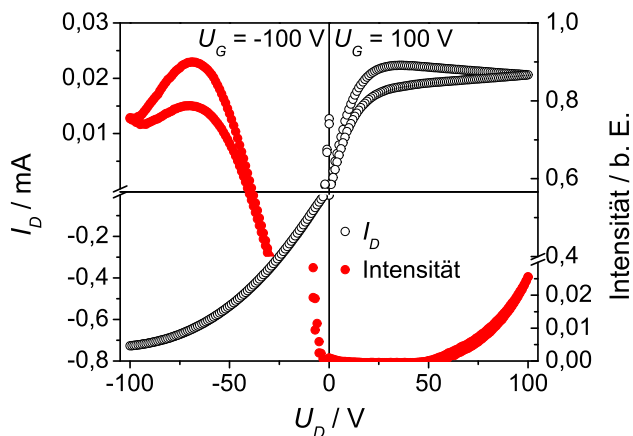


Abbildung 5.14: Lumineszenzcharakteristika und Ausgangskennlinien eines ditetracenbasierten OLEFETs. Die Bereiche der Elektronen- und Löcherakkumulation sind vergleichend für $|U_G| = 100\text{ V}$ dargestellt. Die Schwellspannungen dieses Bauteils betragen $U_{th,e} = 70,9\text{ V}$ und $U_{th,h} = -14,7\text{ V}$. (Bauteil: $\text{Si-p}^{++} / \text{SiO}_2 / \text{PVCH} / \text{Ditetracen} / \text{Ca/Au}$)

OLEFETs, die für die bisherigen Messungen verwendet wurden, unterscheidet sich der Aufbau der Transistoren, an denen die Potentialmessungen durchgeführt wurden. Die Transistoren für die Potentialmessungen haben eine Kanallänge von $L = 20\text{ }\mu\text{m}$, eine Kanalbreite von $W = 500\text{ }\mu\text{m}$ und die Schichtdicke des anorganischen Gatedielektrikums SiO_2 beträgt 100 nm . Außerdem wurden diese Probe im Gegensatz zu den anderen Ditetracenbauteilen keiner Temperaturbehandlung unterzogen. Wie in Abschnitt 3.3 gezeigt ist, kommt es durch die Temperaturbehandlung zwar zu einer Verbesserung der Transporteigenschaften, jedoch auch zu einer Aufrauung der Halbleiteroberfläche. Für Potentialmessungen mittels KPFM ist es jedoch vorteilhaft, eine möglichst glatte Oberfläche zu untersuchen, damit der Abstand der Messspitze von der Probenoberfläche nicht durch starke Topographieänderung beeinflusst wird. Grundsätzlich zeigen die OLEFETs für die Potentialmessungen in den hier diskutierten Charakteristika das gleiche Verhalten wie die getemperten Bauteile. Abweichungen treten lediglich in den Absolutwerten aufgrund der unterschiedlichen Kanallänge, Kanalbreite und Gatekapazität auf.

Eine Messung am Goldkontakt ist in Abbildung 5.15 gezeigt. In dem Bereich, der in der Abbildung grau hinterlegt ist, befindet sich der Goldkontakt. Weiß hinterlegt ist der Kanalbereich. Im Verlauf der Messung wurde das Potential der Sourceelektrode von 0 V auf 60 V geändert, während das Potential von Drain und Gate auf 0 V gehalten wurde. Bezieht man, wie im bisherigen Verlauf dieser Arbeit, das Potential der drei Elektroden auf das Sourcepotential, wird im Verlauf der gezeigten Messung das Potential von Gate und Drain synchron von 0 V auf -60 V geändert. Das Bauteil wird somit stets im Sättigungsbereich der Löcherleitung betrieben. Der gewählte Spannungsbereich gewährleistet zum einen, dass sich das Bauteil stets im unipolaren Bereich befindet, und zum anderen ermöglicht das Vorgehen die Potentialmessungen über einen breiten Strombereich. Da der gezeigte Potentialverlauf in der Nähe des Sourcekontakts gemessen wurde, ist der Bereich starker Potentialänderungen in der Nähe des Drainkontakts, der im Sättigungsbereich dort auftritt, in Abbildung 5.15 nicht sichtbar.

In dem in Abbildung 5.15 gezeigten Potentialverlauf ist beim Übergang vom Goldkontakt in den Transistorkanal eine Potentialstufe zu erkennen. Im Bereich niedriger Sourcespannungen ist diese Stufe wenig ausgeprägt. Mit größer werdender Spannung steigt sie an und bleibt schließlich annähernd konstant. Anhand der Potentialstufe kann die Löcherinjektion am Goldkontakt bewertet werden: Das Oberflächenpotential des metallischen Sourcekontakts ist konstant und entspricht der

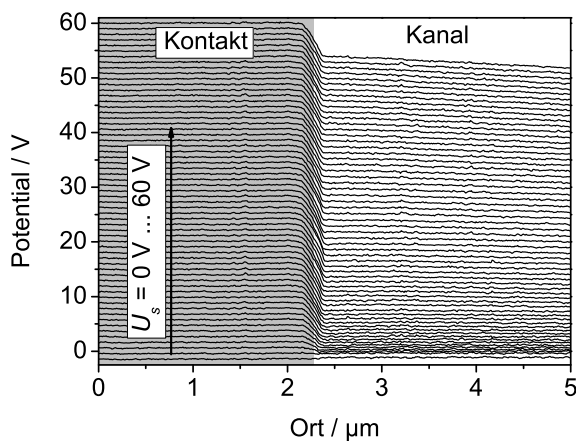


Abbildung 5.15: Potentialmessung mittels KPFM am löcherinjizierenden Goldkontakt im Bereich des unipolaren p-Typ-Regimes. Während der Messung werden Löcher aus dem Kontakt in den Transistorkanal injiziert. Grau hinterlegt ist der Kontaktbereich. Im Verlauf der Messung wurde das Potential der Goldelektrode (Source) von 0V auf 60V in 1V-Schritten geändert. Die Drain- und Gateelektrode wurde konstant auf 0V gehalten. (Bauteil: Si-p⁺⁺ / SiO₂ / PVCH / Ditetracen / Ca/Au)

von außen angelegten Spannung. Abweichungen sind auf Austrittsarbeitsdifferenzen zwischen der Goldfläche und der Messspitze sowie Messungenauigkeiten zurückzuführen. Die Messungenauigkeiten beeinflussen insbesondere die ausgegebenen Absolutwerte, die relativen Potentialverhältnisse innerhalb einer Messung sind weniger beeinflusst. Das Oberflächenpotential im Transistorkanal sollte im Fall eines vernachlässigbaren Transport- und Injektionswiderstands in der Nähe des Kontakts dem Potential des Kontakts entsprechen. Tritt jedoch, wie in dem hier gezeigten Fall, eine Potentialstufe beim Übergang vom Kontakt in den Kanal auf, ist die Injektion der Ladungsträger aus dem Kontakt in die Akkumulationsschicht nicht widerstandslos.

Der Potentialsprung an der Kante des Goldkontakts ist in Abbildung 5.16a in Abhängigkeit der angelegten Spannung dargestellt. Ebenfalls gezeigt ist der Drainstrom in der Darstellung von $\sqrt{I_D}$ gegen U_G , der während der Potentialmessung geflossen ist. In Abbildung 5.16b ist die Auswertung einer äquivalenten Messung am Calciumkontakt bei Elektroneninjektion gezeigt. Grundsätzlich kann der Potentialsprung am Kontakt verschiedene Ursachen haben. Der Potentialausgleich zwischen dem Kontakt und dem Kanal kann in der Messung nur stattfinden, wenn die Ladungsträger im Transistorkanal innerhalb der Messgeschwindigkeit von mehreren Sekunden pro Linienscan transportiert werden können. Für den Ladungstransport muss der Widerstand des Transistorkanals durch die Anwesenheit beweglicher Ladungsträger hinreichend klein sein. Bewegliche Ladungsträger werden jedoch erst akkumuliert, wenn die Gatespannung in den Bereich der Schwellspannung kommt. Insbesondere für die Messung am Calciumkontakt ist dieser Einfluss gut zu beobachten: Die Schwellspannung für die Elektronenakkumulation beträgt ca. 42V, wie aus dem Nulldurchgang der linearen Anpassung von $\sqrt{I_D}$ in Abbildung 5.16b zu erkennen ist. Im Bereich niedrigerer Gatespannungen steigt der Spannungsabfall am Kontakt mit zunehmender Gatespannung an. Bei diesen Spannungsverhältnissen ist zwar der Volumentransport der Elektronen an die Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche möglich, jedoch ist der laterale Transport im Transistorkanal zu langsam, um während der gezeigten Messung das Potential im Transistorkanal vollständig zu kompensieren. Folglich weicht das Oberflächenpotential im Kanal deutlich von dem Potential des Kontakts ab. Sobald die Gatespannung in den Bereich der Schwellspannung kommt und der Stromfluss durch den Transistorkanal einsetzt, gleichen sich das Potential der Calciumelektrode und des Transistorkanals an. Am Goldkontakt tritt ebenfalls im Bereich der Schwellspannung eine Potential-

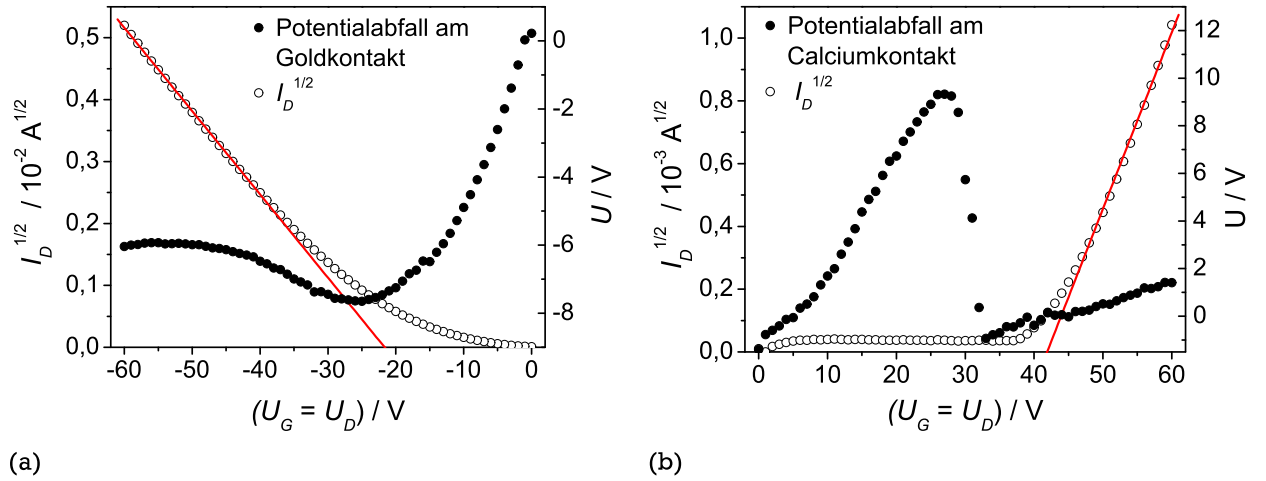


Abbildung 5.16: Potentialabfall am injizierenden Kontakt. In (a) ist eine Messung am Goldkontakt bei Löcherinjektion und in (b) am Calciumkontakt bei Elektroneninjektion gezeigt. Die Potentialabfälle sind aus KPFM-Messungen berechnet. In den Abbildungen ist außerdem der Drainstrom ($\sqrt{I_D}$ gegen U_G) gezeigt, der in der jeweiligen Messung geflossen ist. (Bauteil: Si-p⁺⁺ / SiO₂ / PVCH / Ditetracen / Ca/Au)

überhöhung auf. Abweichend von der Messung am Calciumkontakt fällt die Potentialdifferenz im Bereich der Schwellspannung nicht auf null ab. Dieses Verhalten ist auf den höheren Stromfluss bereits bei Gatespannungen unterhalb der Schwellspannung zurückzuführen (vgl. Abbildung 5.16a).

Sobald die Gatespannung die Schwellspannung übersteigt und ein deutlicher Drainstrom fließt, ist der Transportwiderstand bis zu einem Punkt nah am injizierenden Kontakt im Vergleich zum Injektionswiderstand vernachlässigbar. Der Potentialsprung zwischen dem Metallkontakt und dem Kanalbereich kommt somit durch den Transport der Ladungsträger aus dem Metallkontakt in die Akkumulationsschicht an der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche zustande. Der Widerstand für diesen Transport kann sich aus der Injektion der Ladungsträger vom Metall in den Halbleiter, sowie aus dem Ladungstransport durch das Halbleitervolumen an die Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche zusammensetzen. Folglich kann es auch bei der Ausbildung ohmscher Kontakte und einem hohen Widerstand für den Volumentransport zu einem Spannungsabfall an der Kontaktkante kommen.

Beim Vergleich der Potentialabfälle am Gold- und Calciumkontakt in Abbildung 5.16 fällt auf, dass jenseits der Schwellspannung am Goldkontakt mehr Spannung abfällt als am Calciumkontakt. Für einen Vergleich muss jedoch aufgrund der nichtlinearen Strom-Spannungs-Charakteristik der Kontakte der Widerstand bei gleichen Strömen betrachtet werden. Bei einem Strom von $|I_D| = 1,1 \mu A$ erhält man für den Goldkontakt einen Widerstand pro Kanalbreite von $1,28 \times 10^{10} \Omega m^{-1}$, während man für den Calciumkontakt einen Widerstand pro Kanalbreite von $2,6 \times 10^9 \Omega m^{-1}$ berechnen kann. Die Injektion der Löcher in den Transistorkanal ist somit mit einem höheren Widerstand verbunden als die Elektroneninjektion.³

³ Es sollte erwähnt werden, dass aufgrund der verwendeten Strukturierungsmethode der Metalle die Fläche des Goldkontakts auf ca. $(5 \times 500) \mu m^2$ begrenzt ist, während die Fläche des Calciumkontakts größer ist. Für den Fall einer hohen Injektionsbarriere kann die Kontaktfläche den berechneten Widerstand beeinflussen. Im Vergleich zu den Berechnungen für den F8BT-Transistor in Abschnitt 4.4.1 wird hier jedoch von einer deutlich kleineren Injektionsbarriere ausgegangen.

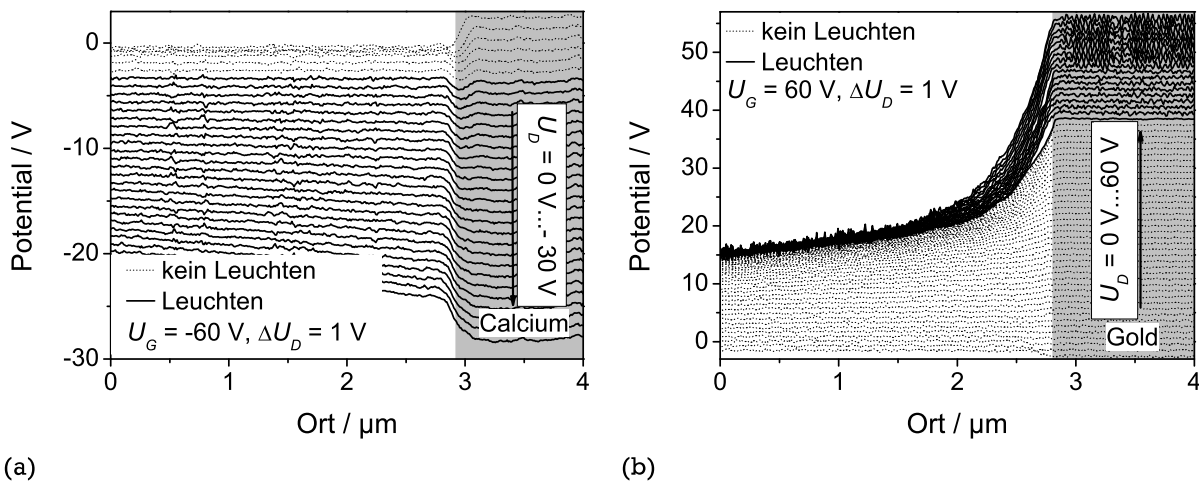


Abbildung 5.17: Potentialmessung am auslesenden Kontakt. In dem vermessenen Bereich entsteht bei den angelegten Potentialverhältnissen das Leuchten. Das Potentialprofil in (a) ist vergleichbar mit dem Bereich negativer Spannungen in Abbildung 5.14, (b) zeigt die Potentialverhältnisse am auslesenden Kontakt bei positiven Spannungen in Abbildung 5.14. Die Potentialmessungen und Lichtmessungen, die hier gezeigt sind, wurden an baugleichen Transistoren durchgeführt, die sich auf dem gleichen Substrat befanden. (Bauteil: Si-p⁺⁺ / SiO₂ / PVCH / Ditetracen / Ca/Au)

Der höhere Widerstand für die Löcherinjektion in den Transistorkanal ist ein Hinweis darauf, dass im Vergleich zur Elektroneninjektion die Löcherinjektion im Bauteilbetrieb durch eine Injektionsbarriere begrenzt ist. Dies stützt die oben genannte Vermutung, dass das Leuchtverhalten in den Ausgangskennlinien in Abbildung 5.14 einen ohmschen Kontakt für die Elektroneninjektion und eine behinderte Löcherinjektion während des Bauteilbetriebs anzeigt. Zur Charakterisierung des Lumineszenzverhaltens sind in Abbildung 5.17 Potentialprofile der auslesenden Kontakte und Markierungen für das Einsetzen des Leuchtens gezeigt. In Abbildung 5.17a ist das Potentialprofil am Calciumkontakt im Linearbetrieb der Löcherakkumulation gezeigt. Während der ersten fünf Messungen, die in Abbildung 5.17a gezeigt sind, konnte kein Leuchten nachgewiesen werden. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass der Drainstrom in diesem Bereich aufgrund eines nichtlinearen Widerstands für die Löcherinjektion einen s-förmigen Anstieg zeigt. Dieses Verhalten ist in Abbildung 5.18 gezeigt. Dadurch ist der Strom in diesem Bereich sehr klein und die Lumineszenz, die hier eventuell auftritt, kann nicht detektiert werden.

In dem Potentialprofil, in dem in Abbildung 5.17a das Leuchten einsetzt, ist keine nennenswerte Potentialdifferenz zwischen dem Transistorkanal und dem Calciumkontakt zu erkennen. Dieses Verhalten zeigt an, dass die Elektronen bereits ohne ein Feld, das die Injektion unterstützt, im Halbleiter vorhanden sind. Im Gegensatz hierzu ist in Abbildung 5.17b der Fall für die Elektrodenauslese bzw. Löcherinjektion am Goldkontakt gezeigt. In diesem Regime tritt das Leuchten erst im Sättigungsbereich der Elektronenleitung auf, was durch die starken Potentialänderungen am Drainkontakt angezeigt wird. Der gemessene Potentialabfall an der Kante des Goldkontakts unterstützt einerseits die Elektrodenauslese, ermöglicht jedoch andererseits auch die Löcherinjektion in den Halbleiter. Die Tatsache, dass das Leuchten erst im Bereich der hohen Felder am Goldkontakt

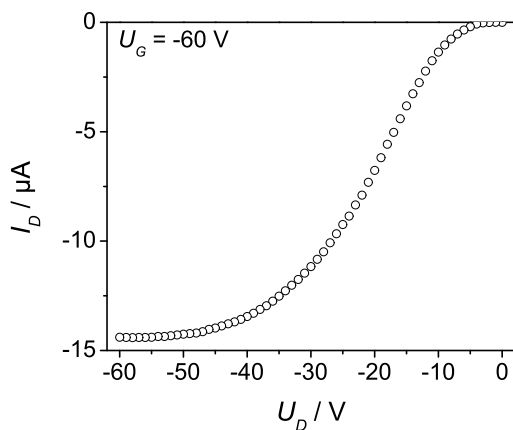


Abbildung 5.18: Ausgangskennlinie des Transistors, an dem die Lumineszenz für Abbildung 5.17a gemessen wurde. Im Bereich niedriger Drainspannungen ist der nichtlineare Anstieg des Stroms durch die Limitierung der Löcherinjektion zu erkennen. (Bauteil: Si-p⁺⁺ / SiO₂ / PVCH / Ditetracen / Ca/Au)

auftritt, zeigt, dass die Löcherinjektion durch ein elektrisches Feld getrieben werden muss und im stationären Bauteilbetrieb kein Löcherreservoir vorhanden ist, das zu einer messbaren Lumineszenz führt.

Grundsätzlich ist jedoch zu beachten, dass auch im Linearbereich die Löcherauslese nicht spannungsfrei ist und somit auch die Elektroneninjektion am Calciumkontakt in Abbildung 5.17a durch ein elektrisches Feld unterstützt wird: Im hier betrachteten Linearbereich akkumulieren im gesamten Transistorkanal Löcher, wobei die Dichte am Sourcekontakt höher ist als am Drainkontakt. In erster Näherung wird angenommen, dass das Potential in der Akkumulationsschicht am Drainkontakt dem Potential der Drainelektrode entspricht (vgl. Abschnitt 2.3.2). Aufgrund des Ladungs- bzw. Potentialgradienten im Transistorkanal werden im stationären Betrieb die Löcher entlang der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche in den Bereich des Drainkontakts gedrückt. Können die Löcher nicht spannungsfrei abfließen, was in der Regel der Fall ist, reichern sie sich an und erzeugen eine Potentialüberhöhung an der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche. Durch diese Potentialüberhöhung entsteht ein elektrisches Feld in der Halbleiterschicht. Das Feld kann nun zum einen die Löcher von der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche durch das Halbleitervolumen zum Calciumkontakt, oder zum andern die Elektronen aus der Elektrode in Richtung der Halbleiter-Dielektrikums-Grenzfläche bewegen. Welcher Prozess abläuft, hängt sowohl von den Eigenschaften des Calciumkontakts als auch von den Transporteigenschaften der beiden Ladungsträgersorten durch das Halbleitervolumen ab. Im Fall einer starken Behinderung der Löcherauslese und damit hoher elektrischer Felder am Calciumkontakt, ist zu erwarten, dass sich die Potentialüberhöhung bis in den kontaktnahen Kanalbereich ausdehnt und deshalb in der Potentialmessung in Abbildung 5.17a sichtbar wäre. Das ist beim Einsetzen des Leuchtens in Abbildung 5.17a nicht der Fall. Letztlich kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass im Bereich unterhalb des Calciumkontakts, der mit der KPFM nicht zugänglich ist, die Elektroneninjektion durch eine hohe Löcherdichte unterstützt wird.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass die Injektionsverhältnisse an den Grenzflächen unterschiedlich sind, obwohl für den Calcium-Ditetracen- als und für den Gold-Ditetracen-Kontakt kleine Injektionsbarrieren für die Elektronen bzw. Löcher zu erwarten sind. Für den Calciumkontakt konnte ein ohmscher Charakter nachgewiesen werden. Für den Goldkontakt wurde hingegen mit Hilfe der KPFM gezeigt, dass ein deutlicher Spannungsabfall für die Löcherinjektion nötig ist. Der Vergleich zu Ergebnissen, die die Kontaktbildung mit Pentacen beschreiben, unterstützt die

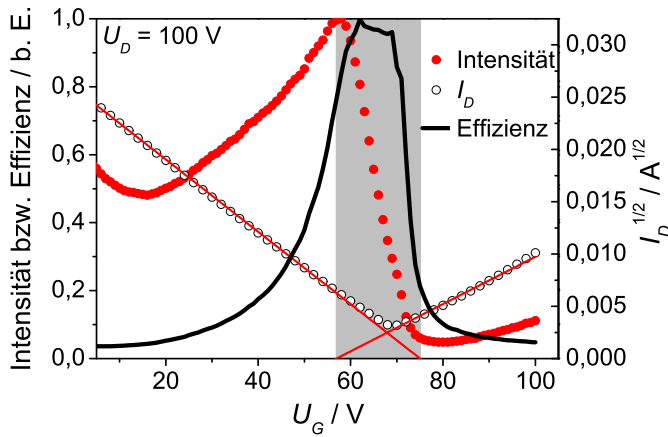


Abbildung 5.19: Intensität, Effizienz und Drainstrom ($\sqrt{I_D}$ gegen U_G) eines ditetracenbasierten OLEFETs. Die Abbildung fasst die Ergebnisse zusammen, die bereits in Abbildung 5.8 und 5.13 gezeigt wurden. Das Spannungsfenster, in dem sich das Bauteil nach den Schwellspannungen im ambipolaren Transportregime befindet, ist grau hinterlegt. (Bauteil: Si-p⁺⁺ / SiO₂ / PVCH / Ditetracen / Ca/Au)

unterschiedlichen Bedingungen für die Löcherinjektion aus Gold bzw. die Elektroneninjektion aus Calcium: Für die Pentacen-Calcium-Grenzfläche wird die Bildung kleiner Injektionsbarrieren [127] und ein Elektronentransfer in den Halbleiter [128] berichtet. Die Goldgrenzfläche ist hingegen für signifikante Abweichungen vom Mott-Schottky-Modell bekannt, an der sich Dipole ausbilden können, die zu Barrieren im Bereich von 1 eV führen [34, 127].

5.4 Unabhängigkeit von Effizienz und Strom

In OLEFETs mit niedrigen Injektionsbarrieren kann Lumineszenz sowohl in den ambipolaren als auch in den unipolaren Transportregimen beobachtet werden. In Abschnitt 5.3.1 wurde diskutiert, dass die Effizienz maßgeblich durch das Transportregime bzw. die Position der Rekombinationszone relativ zu den Metallkontakten bestimmt ist. In diesem Abschnitt wird demonstriert, dass im OLEFET, im Gegensatz zur OLED, die Effizienz unabhängig vom Drainstrom beeinflusst werden kann. Dadurch kann der Transportbereich, in dem eine effiziente Lumineszenz stattfindet, in den Bereich verschoben werden, in dem hohe Drainströme fließen.

In einem elektrolumineszierenden Bauteil wird die emittierte Lichtintensität EL durch die externe Quanteneffizienz η und dem Strom I nach dem Zusammenhang 5.6 bestimmt.

$$EL \propto \eta \cdot I \quad (5.6)$$

In einer OLED hängt die externe Quanteneffizienz sowohl von den elektronischen Eigenschaften und der Ladungsträgerverteilung in der organischen Schicht, als auch vom Aufbau der Diode ab, der zu Verlusten bei der Auskopplung des Lichts aus dem Bauteil führen kann. Grundsätzlich ist in der OLED, aufgrund der spannungsabhängigen Ladungsträgerverteilung, die externe Quanteneffizienz von der anliegenden Spannung abhängig [119]. Da die Spannung sowohl die Effizienz als auch den Strom definiert, sind die beiden Größen gekoppelt und können nicht getrennt voneinander variiert werden.

In einem OLEFET hängt die externe Quanteneffizienz vom Arbeitspunkt des Bauteils ab, wie in Abschnitt 5.3.1 diskutiert wurde. Die wesentlichen Ergebnisse aus diesem Abschnitt sind in Abbildung 5.19 zusammengefasst. Die höchste Effizienz tritt auf, solange sich die Rekombinationszone

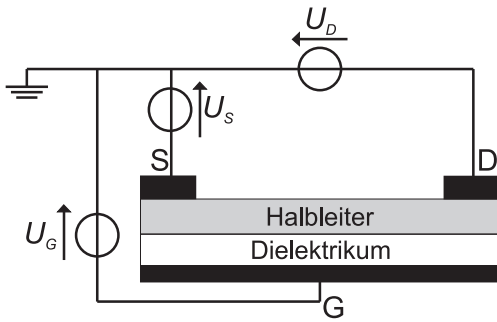


Abbildung 5.20: Schaltbild eines Transistors mit drei Spannungsquellen für die unabhängige Variation der Potentiale aller Elektroden.

im Transistorkanal befindet. In den unipolaren Transportregimen ist die Effizienz reduziert. In der Transfercharakteristik tritt die höchste Lumineszenzintensität im Randbereich des ambipolaren Transportregimes auf, da einerseits annähernd die hohe Effizienz des ambipolaren Transportbereichs vorherrscht und andererseits ein relativ hoher Drainstrom fließt. Aufgrund der höheren Löcherbeweglichkeit und niedrigeren Schwellspannung für die Löcherakkumulation fließt beim Einsetzen der Elektronenleitung ein höherer Drainstrom und folglich ist die emittierte Intensität dort höher. Die Lage der Einsatzspannung der Elektronenleitung auf der Gatespannungsachse ist nach der Einteilung der Transportbereiche in Abschnitt 2.3.2 über den Zusammenhang $U_G = U_{th,e}$ gegeben. Berücksichtigt man zusätzlich das Potential der Sourcelektrode, das bisher 0V betrug und deshalb nicht explizit beachtet werden musste, verändert sich die Bedingung für das Einsetzen des Elektronenstroms zu $U_G = U_{th,e} + U_S$. Das Schaltbild für die Variation des Potentials aller drei Elektroden ist in Abbildung 5.20 gezeigt. Die Lage des Einsatzpunkts der Elektronenleitung auf der Gatespannungsachse kann somit durch die Sourcespannung U_S beeinflusst werden.

Die Abhängigkeit des Drainstroms in der Transfercharakteristik von der Sourcespannung ist in Abbildung 5.21 gezeigt. In der Abbildung ist der Drainstrom eines ditetracenbasierten OLEFETs in der Auftragung von $\sqrt{I_D}$ gegen U_G dargestellt. Für die Kurvenschar wurde die Drainspannung konstant auf $U_D = 100V$ gehalten, während das Potential der Sourceelektrode in 2V-Schritten zwischen 0V und $-20V$ variiert wurde. Im Bereich niedriger Gatespannungen, in dem sich der Transistor im unipolaren p-Typ-Regime befindet, ist der Drainstrom unabhängig von der Sourcespannung. Im Bereich hoher Gatespannungen ist nach dem Durchlaufen des Stromminimums der Anstieg des Stroms im Bereich der Elektronenleitung zu erkennen. Für das n-Typ-Regime sind ebenfalls die linearen Anpassungen des Stroms eingezeichnet. Der Nulldurchgang der linearen Extrapolationen

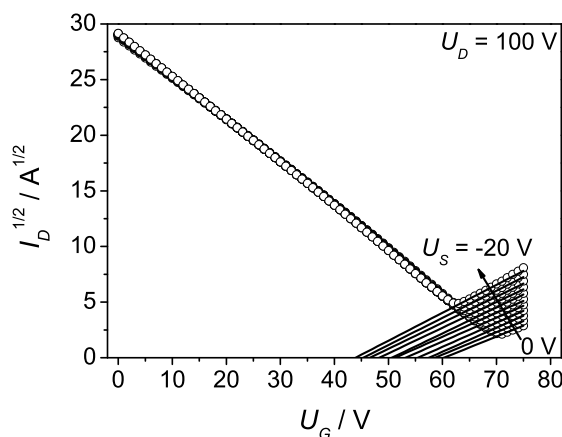


Abbildung 5.21: Transferkennlinienschar in der Darstellung von $\sqrt{I_D}$ gegen U_G . Die einzelnen Kurven unterscheiden sich in der Sourcespannung, die zwischen 0V und $-20V$ variiert wurde. Der Nulldurchgang der linearen Extrapolation im Bereich hoher Gatespannungen zeigt die Gatespannung an, ab der bewegliche Elektronen im Transistorkanal akkumuliert werden. (Bauteil: Si-p⁺⁺ / SiO₂ / PVCH / Ditetracen / Ca/Au)

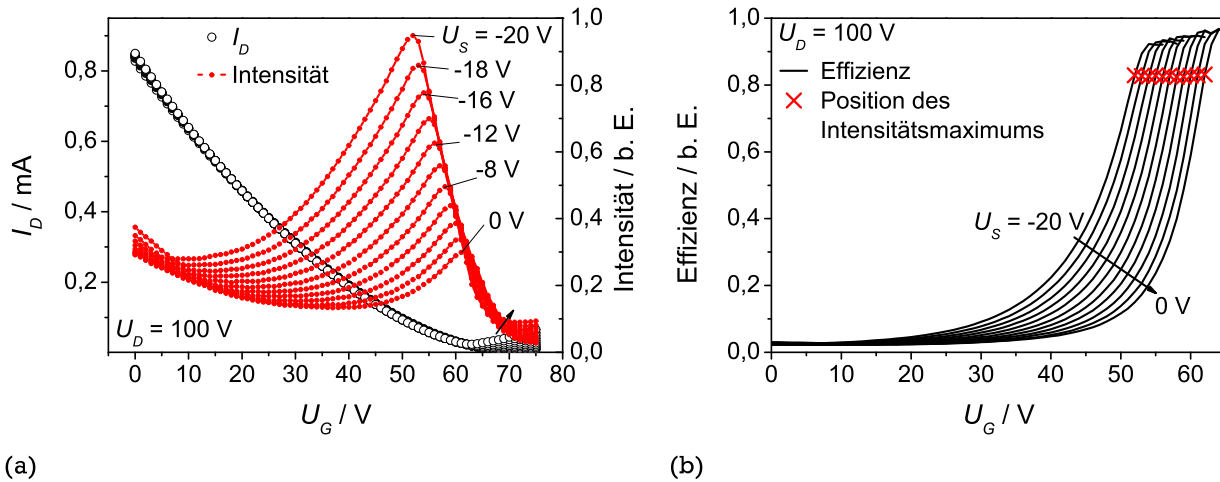


Abbildung 5.22: Abhängigkeit der Bauteilcharakteristika von U_S . In (a) ist Abhängigkeit der emittierten Intensität von der Sourcespannung gezeigt. Zum direkten Vergleich der Intensität mit dem Strom ist der Drainstrom eingezeichnet. Abbildung (b) zeigt die Effizienz in Abhängigkeit der Gatespannung bei den unterschiedlichen Sourcespannungen. Die Kreuze kennzeichnen die Lagen der Intensitätsmaxima aus Abbildung (a). (Bauteil: Si-p⁺⁺ / SiO₂ / PVCH / Ditetracen / Ca/Au)

in der gewählten Auftragung entspricht der Gatespannung, ab der bewegliche Elektronen im Kanal akkumuliert werden ($U_G = U_{th,e} + U_S$). Dieser Einsatzzpunkt der Elektronenleitung sinkt mit abnehmender Sourcespannung von 60V auf 44V ab. Die Abweichung vom theoretisch erwarteten Verschieben von $U_{th,e} + U_S$ um 20V durch die Variation von U_S um diesen Betrag, ist vermutlich auf eine Hysterese in dem Bauteil zurückzuführen.

Während der Strom im Bereich der Löcherleitung durch die Sourcespannung unbeeinflusst ist, ändert sich die emittierte Lichtintensität in diesem Regime erheblich. In Abbildung 5.22a ist die Intensität während der Variation der Gatespannung für verschiedene Sourcespannungen gezeigt. Zum direkten Vergleich der Intensität und des Stroms ist der Drainstrom erneut dargestellt, hier in linearer Auftragung. Bei hohen Gatespannungen ($U_G > 70$ V) wird die Intensität durch das Absenken der Sourcespannung erhöht, was auf die Erhöhung des Drainstroms in diesem Bereich zurückzuführen ist. Mit absinkender Gatespannung steigt schließlich die Intensität ab $U_G \lesssim 70$ V an. Dieser Anstieg verläuft für alle Sourcespannungen ähnlich. Bei weiter absinkender Gatespannung verläuft der Intensitätsanstieg unabhängig von der Sourcespannung auf einer Linie. In diesem Bereich befindet sich das Bauteil im ambipolaren Transportregime. Demnach ist die Effizienz konstant und die Intensität wird nur durch den Strom moduliert. Der Intensitätsanstieg in diesem Bereich ist somit durch die Zunahme des Löcherstroms bedingt, der unabhängig von U_S ist. Folglich ist auch die Intensität in diesem Bereich unabhängig von der Sourcespannung.

Bei weiter abnehmender Gatespannung münden in Abbildung 5.22a schließlich alle Intensitätsverläufe in einem Maximum, wobei die maximale emittierte Intensität von der anliegenden Sourcespannung abhängt. Durch das Absenken der Sourcespannung von 0V auf -20V nimmt die maximale Intensität zu. Die Gatespannung, bei der das Intensitätsmaximum erreicht ist, hängt ebenfalls von der Sourcespannung ab. Das Intensitätsmaximum verschiebt sich wie der Nulldurchgang der linearen Extrapolation in Abbildung 5.21, mit abnehmender Sourcespannung zu nied-

rigeren Gatespannungen und somit zu Spannungen, bei denen ein höherer Drainstrom fließt. Im Gegensatz zur emittierten Intensität ist die Effizienz an den Intensitätsmaxima unabhängig von der Sourcespannung, wie in Abbildung 5.22b dargestellt ist. Die Effizienz an den Intensitätsmaxima variiert um weniger als $\pm 0,5\%$ des Mittelwerts und kann somit als konstant angesehen werden. Die Zunahme der Intensität in Abhängigkeit der Sourcespannung ist folglich auf die Verschiebung der Einsatzspannung der Elektronenleitung $U_G = U_{th,e} + U_S$ in den Bereich eines höheren Drainstroms zurückzuführen. Dieses Verhalten zeigt die Unabhängigkeit der Effizienz und des Strom im OLEFET.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass im Gegensatz zur OLED im OLEFET die externe Quanteneffizienz unabhängig vom Drainstrom durch die angelegten Spannungen beeinflusst werden kann. Durch das Absenken der Sourcespannung und dem damit verbundenen Verschieben des Einsatzpunkts der Elektronenleitung, kann das Auftreten des Intensitätsmaximums in der Lumineszenzcharakteristik des ditetracenbasierten OLEFETs in den Bereich höherer Drainströme verschoben werden. Da die Effizienz am Intensitätsmaximum unabhängig von der Sourcespannung ist, tritt durch den höheren Strom beim Einsetzen der Elektronenleitung eine höhere Lumineszenzintensität auf.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere ambipolare, leuchtende OFETs realisiert und bezüglich ihrer Bauteileigenschaften untersucht. Hierbei hat sich gezeigt, dass insbesondere die Kontaktbildung an Source und Drain die Bauteilcharakteristika signifikant beeinflusst.

Als kontaktlimitiertes Bauteil wurde ein OLEFET basierend auf dem polymeren Halbleiter F8BT, PMMA als Gatedielektrikum und Gold für die Ladungsträgerinjektion untersucht. Aufgrund der Elektronenaffinität und des Ionisationspotentials des Halbleiters relativ zur Austrittsarbeit des verwendeten Kontaktmaterials Gold wurden hohe Injektionsbarrieren für beide Ladungsträgersorten erwartet. Diese Erwartung konnte anhand der Charakteristika des Bauteils bestätigt werden. Darüber hinaus konnte durch die Variation des Kontaktmetalls von Gold nach Silber bei sonst unveränderter Bauteilgeometrie gezeigt werden, dass die Charakteristika durch die Wahl des Kontaktmetalls beeinflusst werden. Da das klassische Modell für die Beschreibung ambipolarer Transistoren ohmsche Kontakte für die Ladungsträgerinjektion annimmt, wurde ein Modell entwickelt, das eine limitierte Ladungsträgerinjektion in den Transistorkanal berücksichtigt.

Der Vergleich des entwickelten Modells und der experimentellen Daten hat gezeigt, dass sowohl der qualitative Effekt der Variation des Kontaktmetalls als auch die quantitative Beschreibung der Bauteilcharakteristika möglich ist. Das Modell konnte somit für die Analyse der realisierten Bauteile herangezogen und der dominierende Einfluss der Ladungsträgerinjektion auf das Bauteilverhalten bestätigt werden. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die Ladungsträgerinjektion prinzipiell über die gesamte Fläche des injizierenden Kontakts und damit unterstützt durch das Feld zwischen Source bzw. Drain und dem Gatekontakt stattfindet. Der Einfluss der Kontaktgeometrie auf die Injektion wurde mit einer separaten Simulation des Kontaktbereichs berechnet und die Modellannahme der Äquipotentialfläche analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass trotz Vernachlässigung des lateralen Transportwiderstands im Kontaktbereich, der resultierende Fehler für die berechneten Injektionsbarrieren kleiner als 50 meV ist.

Neben der Analyse der Bauteile konnten anhand des Modells Rückschlüsse für die Weiterentwicklung der OLEFETs gezogen werden: Grundsätzlich wurde festgestellt, dass die limitierte Ladungsträgerinjektion die Bauteilcharakteristika ähnlich beeinflusst wie die Akkumulation unbeweglicher Ladungsträger. Bezüglich des F8BT-Bauteils konnte gezeigt werden, dass die begrenzte Ladungsträgerinjektion den Strom im ambipolaren Bereich um ca. 78% gegenüber dem idealen, barrierefreien Bauteil reduziert. Die Barrieren begrenzten somit den Drainstrom und dadurch die emittierte Intensität erheblich.

Um die Injektionsbarrieren für beide Ladungsträgersorten zu minimieren, ist die Verwendung von unterschiedlichen Metallen an Source und Drain notwendig. Dadurch können die Austrittsarbeiten der Kontakte an das Ionisationspotential bzw. die Elektronenaffinität des Halbleiters angepasst werden. Für den Halbleiter F8BT steht jedoch wegen des hohen Ionisationspotentials kein

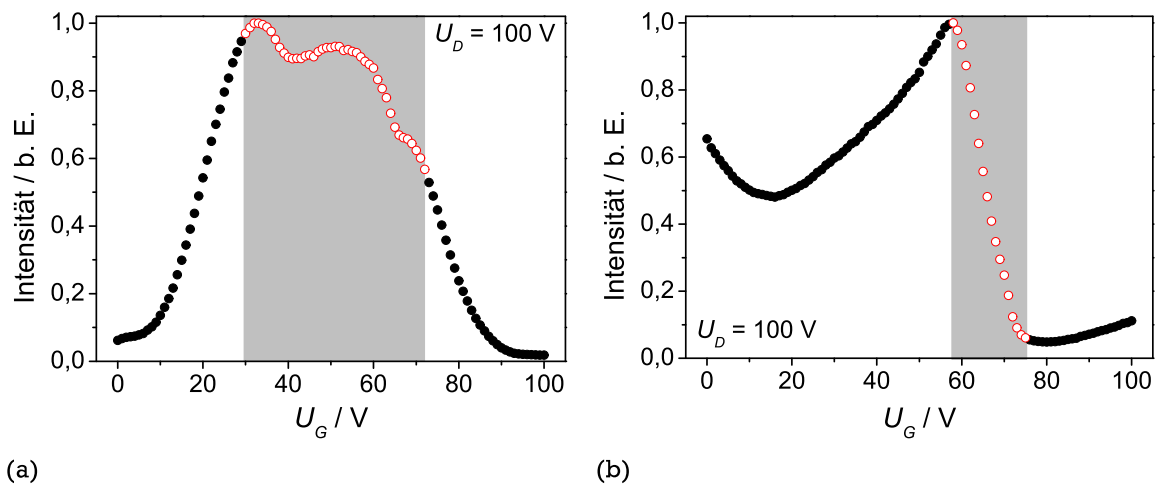


Abbildung 6.1: Lumineszenzcharakteristika verschiedener OLEFETs im Vergleich. Abbildung (a) zeigt die Charakteristik eines F8BT-Bauteils, in (b) ist die Charakteristik eines ditetracenbasierten Transistors mit niedrigen Injektionsbarrieren dargestellt. Grau hinterlegt ist das Gatespannungsfenster, in dem sich der Transistorkanal ambipolar verhält.

entsprechendes Metall zur Verfügung. Aufgrund dessen wurden für die Reduktion der Injektionsbarrieren OLEFETs mit organischen Materialien realisiert, deren elektronische Eigenschaften gut an die Eigenschaften der Metalle Calcium und Gold angepasst sind.

Für die Realisierung von OLEFETs mit optimierter Ladungsträgerinjektion wurden Pentacen, Ditetracen und Tetracen verwendet. Um in den Materialien Ambipolarität zu erreichen, war die intensive Aufreinigung der Halbleiter sowie die Verwendung geeigneter Gatedielektrika ausschlaggebend. Im Gegensatz zu den kontaktdominierten F8BT-Bauteilen war bei den Transistoren basierend auf Pentacen und Tetracen eine Stabilisierung der Rekombinationszone im Transistorkanal über längere Zeit nicht möglich. Als wahrscheinliche Ursache hierfür konnte der zeitabhängige Einfang von Elektronen und die damit verbundene Schwellspannungsverschiebung identifiziert werden.

Während die Strom-Spannungs-Charakteristika der Bauteile mit den angepassten Kontakten nicht signifikant durch die Ladungsträgerinjektion begrenzt sind, konnte ein erheblicher Einfluss der Kontakte auf die Lumineszenzcharakteristik beobachtet werden. Theoretisch ist für die Lumineszenz von ambipolaren OLEFETs zu erwarten, dass im ambipolaren Transportregime die Intensität proportional zum Drainstrom verläuft und in den unipolaren Bereichen kein Licht emittiert wird. Dieses Verhalten konnte grundsätzlich für das kontaktlimitierte F8BT-Bauteil beobachtet werden, wie in Abbildung 6.1a gezeigt ist. In diesem OLEFET nimmt die Intensität beim Übergang aus dem ambipolaren in die unipolaren Transportregime exponentiell ab. In den Bauteilen mit angepassten Metallen für die Ladungsträgerinjektion konnte hingegen ein Anstieg der Lumineszenzintensität in den unipolaren Transportbereichen gemessen werden, wie in der Abbildung 6.1b gezeigt ist. Am Beispiel des Kontakts für die Elektroneninjektion konnte gezeigt werden, dass je nachdem, ob ein ohmscher oder blockierender Kontakt für die Elektroneninjektion verwendet wird, das Leuchten an diesem Kontakt auftritt oder vollständig unterdrückt wird.

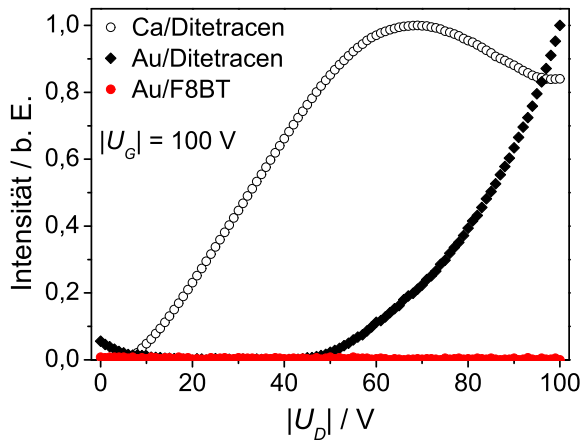


Abbildung 6.2: Vergleich des Leuchtens im unipolaren Transportregime. Für die Kennlinien des ditetracenbasierten OLEFETs wurden die Werte auf den Maximalwert normiert, für das F8BT-Bauteil konnte im Bereich der gezeigten Spannungen keine Lumineszenzintensität gemessen werden. Als Normierungsfaktor für die Kennlinie des F8BT-Bauteils wurde die Intensität verwendet, die von diesem Bauteil bei $U_G = 40 \text{ V}$ und $U_D = 100 \text{ V}$ emittiert wird (vgl. Abbildung 6.1a).

Obwohl im unipolaren n-Typ-Regime und im p-Typ-Regime Leuchten an den unterschiedlichen Metallkontakten auftritt und dadurch die Ausbildung ohmscher Kontakte sowohl am Gold- als auch am Calciumkontakt suggeriert wird, konnte anhand von Potentialmessungen im Bereich der Kontakte in Verbindung mit der Untersuchung des Lumineszenzverhaltens ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Kontakten nachgewiesen werden. Für den Calciumkontakt konnte gezeigt werden, dass sich ein ohmscher Kontakt zwischen dem Calcium und dem organischen Halbleiter und damit ein Elektronenreservoir ausbildet, das auch im stationären Bauteilbetrieb stabil ist. Für den Goldkontakt wurde hingegen demonstriert, dass im Bauteilbetrieb erst unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes eine effiziente Löcherinjektion möglich ist.

Obwohl für den diskutierten Fall ohmscher Kontakte intensives Leuchten im unipolaren Transportregime auftritt, ist die Effizienz der Lumineszenz reduziert. Als mögliche Einflussfaktoren wurde die Nähe der Rekombinationszone zu den Metallkontakten in den unipolaren Transportregimen diskutiert. Die höchste Intensität aus dem OLEFET mit angepassten Kontakten tritt am Einsatzpunkt der Elektronenleitung auf, da hier einerseits ein hoher Drainstrom durch den Transistorkanal fließt und andererseits die Effizienz annähernd den Wert des ambipolaren Transportregimes erreicht hat. Am Beispiele dieses herausragenden Punktes wurde demonstriert, dass in OLEFETs im Gegensatz zu OLEDs die Effizienz unabhängig vom Strom regelbar ist.

Durch das Verständnis der Lumineszenz in den unipolaren Transportbereichen ergeben sich neue Möglichkeiten für die Charakterisierung und Weiterentwicklung der OLEFETs: Grundsätzlich kann über das Auftreten von Leuchten in den unipolaren Bereichen eine Bewertung der Funktion des Kontakts geschehen. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 6.2 verdeutlicht: Im Fall des F8BT-Gold-Kontakts liegen sehr hohe Injektionsbarrieren vor. Demnach tritt im gesamten unipolaren Regime, das hier gezeigt ist, kein Leuchten auf. An der Gold-Ditetracen-Grenzfläche sind im Rahmen des Mott-Schottky-Modells kleine Injektionsbarrieren zu erwarten. Die Analyse zeigt jedoch, dass im stationären Bauteilbetrieb eine Barriere die Löcherinjektion limitiert. Der Intensitätsanstieg des Leuchtens im Bereich dieser Grenzfläche, der in Abbildung 6.2 gezeigt ist, geschieht erst im Sättigungsbereich der Elektronenleitung und somit unter dem Einfluss eines starken elektrischen Feldes. Im Gegensatz dazu kann aus dem Bereich des Calciumkontakts Leuchten nachgewiesen werden, sobald ein Strom durch den Transistorkanal fließt. Dieses Verhalten zeigt den ohmschen

Charakter dieses Kontakts, da die Elektronen bereits ohne ein starkes elektrisches Feld, das beispielsweise durch den Löchertransport im Sättigungsbereich des p-Typ-Regimes entstehen kann, im Halbleiter vorhanden sind.

Verwendete Symbole

α	inverser Lokalisationsradius
A^*	Richardsonkonstante
C	Kapazität
E	Energie
ϵ	relative Dielektrizitätskonstante
e_0	Elementarladung
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
d	Schichtdicke
F	elektrisches Feld
h	Plancksches Wirkensquantum
\hbar	$h/2\pi$
I	elektrischer Strom
j	Stromdichte
κ	elektrochemisches Potential
k_B	Boltzmannkonstante
L	Kanallänge
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
m^*	effektive Elektronenmasse
n	Elektronendichte
η	externe Quanteneffizienz
ν	Sprungfrequenz der Ladungsträger
ν_0	Frequenz der Fluchtversuche (<i>engl.: attempt-to-escape frequency</i>)
N_0	Gesamtzustandsdichte
p	Löcherdichte
Φ_B	Barriere für die Injektion von Elektronen/Löchern
Φ_{eff}	effektive Barrierenhöhe bei Berücksichtigung des Schottky-Effekts
q	Gesamtladungsträgerdichte
ρ	Gesamtladungsdichte
R	elektrischer Widerstand
$r_{i,f}$	Tunneldistanz zwischen den Zuständen i und f
σ	Standardabweichung
τ	Zeitkonstante
t	Zeit

U_D	Drainspannung
U_G	Gatespannung
U_S	Sourcespannung, in der Regel gilt $U_S = 0\text{V}$, Ausnahmen sind angegeben
U_{th}	Schwellspannung
W	Kanalbreite
W_A	Austrittsarbeit
x	Ortskoordinate
x_0	Position der Rekombinationszone im Transistorkanal

Literaturverzeichnis

- [1] FRIEND, R. H., R. W. GYMER, A. B. HOLMES, J. H. BURROUGHES, R. N. MARKS, C. TALIANI, D. D. C. BRADLEY, D. A. DOS SANTOS, J. L. BREDAS, M. LOGDLUND und W. R. SALANECK: *Electroluminescence in conjugated polymers*. Nature, 397(6715):121–128, 1999.
- [2] MITSCHKE, U. und P. BAUERLE: *The electroluminescence of organic materials*. J. Mater. Chem., 10(7):1471–1507, 2000.
- [3] FACCHETTI, A.: *Semiconductors for organic transistors*. Materials Today, 10(3):28–37, 2007.
- [4] HOROWITZ, G., R. HAJLAOUI und P. DELANNOY: *Temperature dependence of the field-effect mobility of sexithiophene. Determination of the density of traps*. Journal de Physique III, 5(4):355, 1995.
- [5] SIRRINGHAUS, H.: *Device physics of solution-processed organic field-effect transistors*. Adv. Mater., 17(20):2411–2425, 2005.
- [6] DODABALAPUR, A., H. E. KATZ, L. TORSI und R. C. HADDON: *Organic heterostructure field-effect transistors*. Science, 269(5230):1560–1562, 1995.
- [7] DODABALAPUR, A., H. E. KATZ, L. TORSI und R. C. HADDON: *Organic field-effect bipolar transistors*. Appl. Phys. Lett., 68(8):1108, 1996.
- [8] MEIJER, E. J., D. M. DE LEEUW, S. SETAYESH, E. VAN VEENENDAAL, B. H. HUISMAN, P. W. M. BLOM, J. C. HUMMELEN, U. SCHERF und T. M. KLAPWIJK: *Solution-processed ambipolar organic field-effect transistors and inverters*. Nat. Mater., 2(10):678–682, 2003.
- [9] SCHMECHEL, R., M. AHLES und H. VON SEGGERN: *A pentacene ambipolar transistor: Experiment and theory*. J. Appl. Phys., 98(8):084511–1, 2005.
- [10] HEPB, A., H. HEIL, W. WIESE, M. AHLES, R. SCHMECHEL und H. VON SEGGERN: *Light-emitting field-effect transistor based on a tetracene thin film*. Phys. Rev. Lett., 91(15):157406–1, 2003.
- [11] SWENSEN, J. S., C. SOCI und A. J. HEEGER: *Light emission from an ambipolar semiconducting polymer field-effect transistor*. Appl. Phys. Lett., 87(25):253511, 2005.
- [12] ZAUMSEIL, J., R. H. FRIEND und H. SIRRINGHAUS: *Spatial control of the recombination zone in an ambipolar light-emitting organic transistor*. Nat. Mater., 5(1):69–74, 2006.
- [13] ZAUMSEIL, J., C. L. DONLEY, J. S. KIM, R. H. FRIEND und H. SIRRINGHAUS: *Efficient top-gate, ambipolar, light-emitting field-effect transistors based on a green-light-emitting polyfluorene*. Adv. Mater., 18(20):2708, 2006.

-
- [14] YAMANE, K., H. YANAGI, A. SAWAMOTO und S. HOTTA: *Ambipolar organic light emitting field effect transistors with modified asymmetric electrodes*. Appl. Phys. Lett., 90(16):162108, 2007.
- [15] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 2. Auflage, 1999.
- [16] DJUROVICH, P. I., E. I. MAYO, S. R. FORREST und M. E. THOMPSON: *Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors*. Organic Electronics, 10(3):515–520, 2009.
- [17] WARTA, W., R. STEHLE und N. KARL: *Ultrapure, high mobility organic photoconductors*. Applied Physics A-Materials Science & Processing, 36(3):163–170, 1985.
- [18] SILINISH, E. A.: *Organic molecular crystals, their electronic states*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1. Auflage, 1980.
- [19] SCHWÖRER, M. und H. C. WOLF: *Organische Molekulare Festkörper*. Wiley Verlag, Weinheim, 1. Auflage, 2005.
- [20] BÄSSLER, H.: *Charge transport in disordered organic photoconductors*. Physica Status Solidi (b), 175:15, 1993.
- [21] CHWANG, A. B. und C. D. FRISBIE: *Temperature and gate voltage dependent transport across a single organic semiconductor grain boundary*. J. Appl. Phys., 90(3):1342, 2001.
- [22] RIVNAY, J., L. H. JIMISON, J. E. NORTHRUP, M. F. TONEY, R. NORIEGA, S. F. LU, T. J. MARKS, A. FACCHETTI und A. SALLEO: *Large modulation of carrier transport by grain-boundary molecular packing and microstructure in organic thin films*. Nat. Mater., 8(12):952–958, 2009.
- [23] HOROWITZ, G., M. E. HAJLAOUI und R. HAJLAOUI: *Temperature and gate voltage dependence of hole mobility in polycrystalline oligothiophene thin film transistors*. J. Appl. Phys., 87(9):4456, 2000.
- [24] MATSUBARA, R., N. OHASHI, M. SAKAI, K. KUDO und M. NAKAMURA: *Analysis of barrier height at crystalline domain boundary and in-domain mobility in pentacene polycrystalline films on SiO₂*. Appl. Phys. Lett., 92(24):242108, 2008.
- [25] BREDAS, J. L., J. P. CALBERT, D. A. DA SILVA und J. CORNIL: *Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 99(9):5804–5809, 2002.
- [26] SCHMECHEL, R.: *Hopping transport in doped organic semiconductors: A theoretical approach and its application to p-doped zinc-phthalocyanine*. J. Appl. Phys., 93(8):4653, 2003.
- [27] SZE, S. M.: *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 3. Auflage, 2007.
- [28] MALM, N. VON, J. STEIGER, R. SCHMECHEL und H. VON SEGGERN: *Trap engineering in organic hole transport materials*. J. Appl. Phys., 89(10):5559–5563, 2001.

-
-
- [29] NEUMANN, F., Y. A. GENENKO, C. MELZER und H. VON SEGGERN: *Self-consistent theory of unipolar charge-carrier injection in metal/insulator/metal systems*. J. Appl. Phys., 100(8):084511, 2006.
- [30] SCOTT, J. C. und G. G. MALLIARAS: *Charge injection and recombination at the metal-organic interface*. Chem. Phys. Lett., 299(2):115–119, 1999.
- [31] EMTAGE, P. R. und J. J. O'DWYER: *Richardson-Schottky effect in insulators*. Phys. Rev. Lett., 16(9):356, 1966.
- [32] SHEN, Y. L., M. W. KLEIN, D. B. JACOBS, J. C. SCOTT und G. G. MALLIARAS: *Mobility-dependent charge injection into an organic semiconductor*. Phys. Rev. Lett., 86(17):3867–3870, 2001.
- [33] FOWLER, R. H. und L. NORDHEIM: *Electron emission in intense electric fields*. Proceedings of the Royal Society of London, 119(781):173, 1928.
- [34] HWANG, J., A. WAN und A. KAHN: *Energetics of metal-organic interfaces: New experiments and assessment of the field*. Materials Science & Engineering R-Reports, 64(1-2):1–31, 2009.
- [35] CHOONG, V.-E., M. G. MASON, C. W. TANG und YONGLI GAO: *Investigation of the interface formation between calcium and tris-(8-hydroxy quinoline) aluminum*. Appl. Phys. Lett., 72(21):2689–2691, 1998.
- [36] CAMPBELL, I. H., S. RUBIN, T. A. ZAWODZINSKI, J. D. KRESS, R. L. MARTIN, D. L. SMITH, N. N. BARASHKOV und J. P. FERRARIS: *Controlling Schottky energy barriers in organic electronic devices using self-assembled monolayers*. Phys. Rev. B, 54(20):14321–14324, 1996.
- [37] CHENG, X. Y., Y. Y. NOH, J. P. WANG, M. TELLO, J. FRISCH, R. P. BLUM, A. VOLLMER, J. P. RABE, N. KOCH und H. SIRRINGHAUS: *Controlling electron and hole charge injection in ambipolar organic field-effect transistors by self-assembled monolayers*. Adv. Funct. Mater., 19(15):2407–2415, 2009.
- [38] MIGNOLET, J. C. P.: *Charge-transfer no-bond adsorption of inert atoms or molecules on metals*. J. Chem. Phys., 21(7):1298–1298, 1953.
- [39] LENK, R. und W. GELLERT: *Fachlexikon ABC Physik*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1. Auflage, 1974.
- [40] KUCHLING, H.: *Taschenbuch der Physik*, Band 14. Auflage. Fachbuchverlag Leipzig-Köln, 1994.
- [41] KEMERINK, M., D. S. H. CHARRIER, E. C. P. SMITS, S. G. J. MATHIJSEN, D. M. DE LEEUW und R. A. J. JANSSEN: *On the width of the recombination zone in ambipolar organic field effect transistors*. Appl. Phys. Lett., 93(3):033312, 2008.
- [42] CHARRIER, D. S. H., T. DE VRIES, S. G. J. MATHIJSEN, E. J. GELUK, E. C. P. SMITS, M. KEMERINK und R. A. J. JANSSEN: *Bimolecular recombination in ambipolar organic field effect transistors*. Organic Electronics, 10(5):994–997, 2009.

-
-
- [43] HOROWITZ, G., R. HAIJLAOUI, H. BOUCHRIHA, R. BOERGUIGA und M. HAJLLAOUI: *The concept of threshold voltage in organic field-effect transistors*. Adv. Mater., 10(12):923, 1998.
- [44] WANG, A., I. KYMISSIS, V. BULOVIĆ und A. I. AKINWANDE: *Engineering density of semiconductor-dielectric interface states to modulate threshold voltage in OFETs*. IEEE T. Electron. Dev., 53(1):9, 2006.
- [45] VISSENBERG, M. C. J. M. und M. MATTERS: *Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors*. Phys. Rev. B, 57(20):12964, 1998.
- [46] BENSON, N., M. SCHIDLEJA, C. MELZER, R. SCHMECHEL und H. VON SEGGERN: *Complementary organic field effect transistors by ultraviolet dielectric interface modification*. Appl. Phys. Lett., 89(18):182105, 2006.
- [47] DIMITRAKOPOULOS, C. D. und P. R. L. MALENFANT: *Organic thin film transistors for large area electronics*. Adv. Mater., 14(2):99, 2002.
- [48] ZAUMSEIL, J., C. GROVES, J. M. WINFIELD, N. C. GREENHAM und H. SIRRINGHAUS: *Electron-hole recombination in uniaxially aligned semiconducting polymers*. Adv. Funct. Mater., 18(22):3630–3637, 2008.
- [49] SIOL, C., C. MELZER und H. VON SEGGERN: *Electron trapping in pentacene based p- and n-type organic field-effect transistors*. Appl. Phys. Lett., 93(13):133303, 2008.
- [50] SMITS, E. C. P., S. G. J. MATHIJSEN, M. COLLE, A. J. G. MANK, P. A. BOBBERT, P. W. M. BLOM, B. DE BOER und D. M. DE LEEUW: *Unified description of potential profiles and electrical transport in unipolar and ambipolar organic field-effect transistors*. Phys. Rev. B, 76(12):125202, 2007.
- [51] SMITS, E. C. P., S. SETAYESH, T. D. ANTHOPOULOS, M. BUECHEL, W. NIJSSEN, R. COEHOORN, P. W. M. BLOM, B. DE BOER und D. M. DE LEEUW: *Near-infrared light-emitting ambipolar organic field-effect transistors*. Adv. Mater., 19(5):734, 2007.
- [52] GEHLHAAR, R., M. YAHIRO und C. ADACHI: *Finite difference time domain analysis of the light extraction efficiency in organic light-emitting field-effect transistors*. J. Appl. Phys., 104(3):033116, 2008.
- [53] BRAUN, D. und A. J. HEEGER: *Visible-light emission from semiconducting polymer diodes*. Appl. Phys. Lett., 58(18):1982, 1991.
- [54] BLOM, P. W. M. und M. C. J. M. VISSENBERG: *Charge transport in poly(p-phenylene vinylene) light-emitting diodes*. Materials Science & Engineering R-Reports, 27(3-4):53–94, 2000.
- [55] OYAMADA, T., H. UCHIUZOU, S. AKIYAMA, Y. OKU, N. SHIMOJI, K. MATSUSHIGE, H. SASABE und C. ADACHI: *Lateral organic light-emitting diode with field-effect transistor characteristics*. J. Appl. Phys., 98(7):074506, 2005.
- [56] GIEBINK, N. C. und S. R. FORREST: *Temporal response of optically pumped organic semiconductor lasers and its implication for reaching threshold under electrical excitation*. Phys. Rev. B, 79(7):073302, 2009.

-
-
- [57] DYREKLEV, P., O. INGANAS, J. PALOHEIMO und H. STUBB: *Photoluminescence quenching in a polymer thin-film field-effect luministor*. J. Appl. Phys., 71(6):2816–2820, 1992.
- [58] NABER, R. C. G., M. BIRD und H. SIRRINGHAUS: *A gate dielectric that enables high ambipolar mobilities in polymer light-emitting field-effect transistors*. Appl. Phys. Lett., 93(2):023301, 2008.
- [59] KRUMMACHER, B. C., S. NOWY, J. FRISCHEISEN, M. KLEIN und W. BRUTTING: *Efficiency analysis of organic light-emitting diodes based on optical simulation*. Organic Electronics, 10(3):478–485, 2009.
- [60] OHNO, T. R., Y. CHEN, S. E. HARVEY, G. H. KROLL, J. H. WEAVER, R. E. HAUFLE und R. E. SMALLEY: *C-60 bonding and energy-level alignment on metal and semiconductor surfaces*. Phys. Rev. B, 44(24):13747, 1991.
- [61] NEWMAN, C. R., C. D. FRISBIE, D. A. DA SILVA FILHO, J.-L. BRÉDAS, P. C. EWBANK und K. R. MANN: *Introduction to organic thin film transistors and design of n-channel organic semiconductors*. Chem. Mater., 16:4436, 2004.
- [62] CHUA, L. L., J. ZAUMSEIL, J. F. CHANG, E. C. W. OU, P. K. H. HO, H. SIRRINGHAUS und R. FRIEND: *General observation of n-type field-effect behaviour*. Nature, 434:194, 2005.
- [63] BENSON, N.: *Organic CMOS technology by dielectric interface engineering*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2008.
- [64] WANG, HAIBO, JUN WANG, XUANJUN YAN, JIANWU SHI, HONGKUN TIAN, YANHOU GENG und DONGHANG YAN: *Ambipolar organic field-effect transistors with air stability, high mobility, and balanced transport*. Appl. Phys. Lett., 88(13):133508, 2006.
- [65] TADA, K., H. HARADA und K. YOSHINO: *Polymeric bipolar thin-film transistor utilizing conducting polymer containing electron transport dye*. Japanese Journal Of Applied Physics Part 2-Letters, 35(7B):L944–L946, 1996.
- [66] ROST, C., S. KARG, W. RIESS, M. A. LOI, M. MURGIA und M. MUCCINI: *Ambipolar light-emitting organic field-effect transistor*. Appl. Phys. Lett., 85(9):1613, 2004.
- [67] LOI, M. A., C. ROST-BIETSCH, M. MURGIA, S. KARG, W. RIESS und M. MUCCINI: *Tuning optoelectronic properties of ambipolar organic light-emitting transistors using a bulk-heterojunction approach*. Adv. Funct. Mater., 16(1):41–47, 2006.
- [68] DINELLI, F., R. CAPELLI, M. A. LOI, M. MURGIA, M. MUCCINI, A. FACCHETTI und T. J. MARKS: *High-mobility ambipolar transport in organic light-emitting transistors*. Adv. Mater., 18(11):1416, 2006.
- [69] YASUDA, T., T. GOTO, K. FUJITA und T. TSUTSUI: *Ambipolar pentacene field-effect transistors with calcium source-drain electrodes*. Appl. Phys. Lett., 85(11):2098, 2004.

-
- [70] AHLES, M., A. HEPP, R. SCHMECHEL und H. VON SEGGERN: *Light emission from a polymer transistor*. Appl. Phys. Lett., 84(3):428, 2004.
- [71] SANTATO, C., R. CAPELLI, M. A. LOI, M. MURGIA, F. CICOIRA, V. A. L. ROY, P. STALLINGA, R. ZAMBONI, C. ROST, S. E. KARG und M. MUCCINI: *Tetracene-based organic light-emitting transistors: optoelectronic properties and electron injection mechanism*. Synth. Met., 146(3):329–334, 2004.
- [72] ZAUMSEIL, J., R. J. KLINE und H. SIRRINGHAUS: *Electroluminescence imaging and microstructure of organic light-emitting field-effect transistors*. Appl. Phys. Lett., 92(7):073304, 2008.
- [73] ZAUMSEIL, J., C. R. MCNEILL, M. BIRD, D. L. SMITH, P. P. RUDEN, M. ROBERTS, M. J. MCKIERNAN, R. H. FRIEND und H. SIRRINGHAUS: *Quantum efficiency of ambipolar light-emitting polymer field-effect transistors*. J. Appl. Phys., 103(6):064517, 2008.
- [74] GWINNER, M. C., S. KHODABAKHSH, M. H. SONG, H. SCHWEIZER, H. GIESSEN und H. SIRRINGHAUS: *Integration of a rib waveguide distributed feedback structure into a light-emitting polymer field-effect transistor*. Adv. Funct. Mater., 19(9):1360–1370, 2009.
- [75] GWINNER, M. C., S. KHODABAKHSH, H. GIESSEN und H. SIRRINGHAUS: *Simultaneous optimization of light gain and charge transport in ambipolar light-emitting polymer field-effect transistors*. Chem. Mater., 21(19):4425–4433, 2009.
- [76] SAKANOE, T., M. YAHIRO, C. ADACHI, H. UCHIUZOU, T. TAKAHASHI und A. TOSHIMITSU: *Ambipolar light-emitting organic field-effect transistors using a wide-band-gap blue-emitting small molecule*. Appl. Phys. Lett., 90(17):171118, 2007.
- [77] TAKAHASHI, T., T. TAKENOBU, J. TAKEYA und Y. IWASA: *Ambipolar light-emitting transistors of a tetracene single crystal*. Adv. Funct. Mater., 17(10):1623–1628, 2007.
- [78] NAMDAS, E. B., P. LEDOCHOWITSCH, J. D. YUEN, D. MOSES und A. J. HEEGER: *High performance light emitting transistors*. Appl. Phys. Lett., 92(18):183304, 2008.
- [79] NAMDAS, E. B., M. TONG, P. LEDOCHOWITSCH, S. R. MEDNICK, J. D. YUEN, D. MOSES und A. J. HEEGER: *Low thresholds in polymer lasers on conductive substrates by distributed feedback nanoimprinting: Progress toward electrically pumped plastic lasers*. Adv. Mater., 21(7):799, 2009.
- [80] TAKENOBU, T., S. Z. BISRI, T. TAKAHASHI, M. YAHIRO, C. ADACHI und Y. IWASA: *High current density in light-emitting transistors of organic single crystals*. Phys. Rev. Lett., 100(6):066601, 2008.
- [81] NAKANOTANI, H., M. SAITO, H. NAKAMURA und C. ADACHI: *Tuning of threshold voltage by interfacial carrier doping in organic single crystal ambipolar light-emitting transistors and their bright electroluminescence*. Appl. Phys. Lett., 95(10):103307, 2009.
- [82] VERES, J., S. OGIER und G. LLOYD: *Gate insulators in organic field-effect transistors*. Chem. Mater., 16(23):4543, 2004.

-
- [83] STÖCKER, HORST: *Taschenbuch der Physik*, Band 1. Auflage. Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 1993.
- [84] CHELVAYOHAN, M. und C. H. B. MEE: *Work function measurements on (110), (100) and (111) surfaces of silver*. Journal Of Physics C-Solid State Physics, 15(10):2305, 1982.
- [85] WAN, A., J. HWANG, F. AMY und A. KAHN: *Impact of electrode contamination on the alpha-NPD/Au hole injection barrier*. Organic Electronics, 6(1):47–54, 2005.
- [86] STEIGER, J.: *Ladungstransport in organischen Halbleitern*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2001.
- [87] MALM, N. VON: *Ladungsträgerfallen in amorphen organischen Halbleitern*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2003.
- [88] HEIL, H.: *Injektion, Transport und Elektrolumineszenz in organischen Halbleiterbauelementen*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2004.
- [89] LIDE, D. R.: *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, 2004.
- [90] ARIAS, A. C., N. CORCORAN, M. BANACH, R. H. FRIEND, J. D. MACKENZIE und W. T. S. HUCK: *Vertically segregated polymer-blend photovoltaic thin-film structures through surface-mediated solution processing*. Appl. Phys. Lett., 80(10):1695–1697, 2002.
- [91] CORCORAN, N., A. C. ARIAS, J. S. KIM, J. D. MACKENZIE und R. H. FRIEND: *Increased efficiency in vertically segregated thin-film conjugated polymer blends for light-emitting diodes*. Appl. Phys. Lett., 82(2):299–301, 2003.
- [92] DONLEY, C. L., J. ZAUMSEIL, J. W. ANDREASEN, M. M. NIELSEN, H. SIRRINGHAUS, R. H. FRIEND und J. S. KIM: *Effects of packing structure on the optoelectronic and charge transport properties in poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-benzothiadiazole)*. J. Am. Chem. Soc., 127(37):12890–12899, 2005.
- [93] KITAMURA, M. und Y. ARAKAWA: *Pentacene-based organic field-effect transistors*. J. Phys.: Condens. Matter, 20(18):184011, 2008.
- [94] AHLES, M., R. SCHMECHEL und H. VON SEGGERN: *n-type organic field-effect transistor based on interface-doped pentacene*. Appl. Phys. Lett., 85(19):4499, 2004.
- [95] AHLES, M., R. SCHMECHEL und H. VON SEGGERN: *Complementary inverter based on interface doped pentacene*. Appl. Phys. Lett., 87(11):113505, 2005.
- [96] JUNDT, C., G. KLEIN, B. SIPP, J. LE MOIGNE, M. JOUCLA und A. A. VILLAEYS: *Exciton dynamics in pentacene thin films studied by pump-probe spectroscopy*. Chem. Phys. Lett., 241(1-2):84–88, 1995.
- [97] MCCLURE, D. S.: *Triplet-singlet transitions in organic molecules - lifetime measurements of the triplet state*. J. Chem. Phys., 17(10):905–913, 1949.

-
- [98] PARK, S. P., S. S. KIM, H. J. KIM, C. N. WHANG und S. IM: *Optical and luminescence characteristics of thermally evaporated pentacene films on Si*. Appl. Phys. Lett., 80(3):2872, 2002.
- [99] BOER, R. W. I. DE, T. M. KLAPWIJK und A. F. MORPURGO: *Field-effect transistors on tetracene single crystals*. Appl. Phys. Lett., 83(21):4345–4347, 2003.
- [100] GUNDLACH, D. J., J. A. NICHOLS, L. ZHOU und T. N. JACKSON: *Thin-film transistors based on well-ordered thermally evaporated naphthacene films*. Appl. Phys. Lett., 80(16):2925–2927, 2002.
- [101] NAKAYAMA, Y., K. MORII, Y. SUZUKI, H. MACHIDA, S. KERA, N. UENO, H. KITAGAWA, Y. NOGUCHI und H. ISHII: *Origins of improved hole-injection efficiency by the deposition of MoO₃ on the polymeric semiconductor poly (dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole)*. Adv. Funct. Mater., 19(23):3746–3752, 2009.
- [102] ROTH, M.: *Synthese von neuartigen Oligoacenen und deren Anwendung in organischen Feldefektttransistoren*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2006.
- [103] CAMPBELL, ALASDAIR J., DONAL D. C. BRADLEY und HOMER ANTONIADIS: *Dispersive electron transport in an electroluminescent polyfluorene copolymer measured by the current integration time-of-flight method*. Appl. Phys. Lett., 79(14):2133–2135, 2001.
- [104] REHAHN, M., M. ROTH, H. VON SEGGERN, R. SCHMECHEL und M. AHLES: *Patent WO/2007/000268, Oligo-Tetracenes, production and use thereof*, 2007.
- [105] HOFBERGER, W.: *Structure and optical-properties of polycrystalline evaporated tetracene films*. Physica Status Solidi A-Applied Research, 30(1):271–278, 1975.
- [106] KNIPP, D., R. A. STREET, A. VÖLKELE und J. HO: *Pentacene thin film transistors on inorganic dielectrics: Morphology, structural properties, and electronic transport*. J. Appl. Phys., 93(1):347, 2003.
- [107] FABER, H., M. BURKHARDT, A. JEDAA, D. KALBLEIN, H. KLAUK und M. HALIK: *Low-temperature solution-processed memory transistors based on zinc oxide nanoparticles*. Adv. Mater., 21(30):3099, 2009.
- [108] AHLES, M.: *Einfluss der Dotierung organischer Halbleiter auf den Feldeffekt*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2005.
- [109] HUCUL, D. A. und S. F. HAHN: *Catalytic hydrogenation of polystyrene*. Adv. Mater., 12(23):1855–1858, 2000.
- [110] DE CUPERE, V. M. und P. G. ROUXHET: *Surface crystallization of poly(ethylene terephthalate) studied by atomic force microscopy*. Polymer, 43(20):5571–5576, 2002.
- [111] NONNENMACHER, M., M. P. OBOYLE und H. K. WICKRAMASINGHE: *Kelvin probe force microscopy*. Appl. Phys. Lett., 58(25):2921, 1991.

-
-
- [112] BURGI, L., H. SIRRINGHAUS und R. H. FRIEND: *Noncontact potentiometry of polymer field-effect transistors*. Appl. Phys. Lett., 80(16):2913–2915, 2002.
- [113] GRUNER, J., F. GACIALLI und R. H. FRIEND: *Emission enhancement in single-layer conjugated polymer microcavities*. J. Appl. Phys., 80(1):207–215, 1996.
- [114] STREET, R. A. und A. SALLEO: *Contact effects in polymer transistors*. Appl. Phys. Lett., 81(15):2887–2889, 2002.
- [115] LUAN, S. W. und G. W. NEUDECK: *An experimental-study of the source drain parasitic resistance effects in amorphous-silicon thin-film transistors*. J. Appl. Phys., 72(2):766–772, 1992.
- [116] BURGI, L., T. J. RICHARDS, R. H. FRIEND und H. SIRRINGHAUS: *Close look at charge carrier injection in polymer field-effect transistors*. J. Appl. Phys., 94(9):6129–6137, 2003.
- [117] MELZER, C. und H. VON SEGGERN: *Advances in Polymer Science - Organic Electronics*. Springer, 2009.
- [118] KREOUZIS, T., D. C. D. BRADLEY und A. J. CAMPBELL: *Hole and electron transport in poly(9,9-dioctylfluorene) and poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)*. SPIE Organic Light-Emitting Materials and Devices VII, 5214(1):141–149, 2004.
- [119] YAMPOLSKII, S. V., Y. A. GENENKO, C. MELZER, K. STEGMAIER und H. VON SEGGERN: *Bipolar charge-carrier injection in semiconductor/insulator/conductor heterostructures: Self-consistent consideration*. J. Appl. Phys., 104(7):073719, 2008.
- [120] PODZOROV, V., E. MENARD, A. BORISSOV, V. KIRYUKHIN, J. A. ROGERS und M. E. GERSHENSON: *Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors*. Phys. Rev. Lett., 93(8):086602, 2004.
- [121] SEO, S., B. N. PARK und P. G. EVANS: *Ambipolar rubrene thin film transistors*. Appl. Phys. Lett., 88(23):232114, 2006.
- [122] TAKAHASHI, T., T. TAKENOBU, J. TAKEYA und Y. IWASA: *Ambipolar organic field-effect transistors based on rubrene single crystals*. Appl. Phys. Lett., 88(3):033505, 2006.
- [123] PARK, S. W., J. M. HWANG, J. M. CHOI, D. K. HWANG, M. S. OH, J. H. KIM und S. IMA: *Rubrene thin-film transistors with crystalline and amorphous channels*. Appl. Phys. Lett., 90(15):153512, 2007.
- [124] HEPF, A.: *Der leuchtenden organische Feldeffekttransistor*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2005.
- [125] ZENG, X. H., D. Q. ZHANG, L. A. DUAN, L. D. WANG, G. F. DONG und Y. QIU: *Morphology and fluorescence spectra of rubrene single crystals grown by physical vapor transport*. Appl. Surf. Sci., 253(14):6047–6051, 2007.
- [126] KAO, C. K. und W. HWANG: *Electrical transport in solids*. Pergamon Press, 14. Auflage, 1981.

-
-
- [127] WATKINS, N. J., L. YAN und Y. L. GAO: *Electronic structure symmetry of interfaces between pentacene and metals*. Appl. Phys. Lett., 80(23):4384–4386, 2002.
- [128] KOCH, N., A. ELSCHNER, J. SCHWARTZ und A. KAHN: *Organic molecular films on gold versus conducting polymer: Influence of injection barrier height and morphology on current-voltage characteristics*. Appl. Phys. Lett., 82(14):2281–2283, 2003.
- [129] REYNAERT, J., D. CHEYNS, D. JANSSEN, R. MÜLLER, V. I. ARKHIPOV, J. GENOE, G. BORGHS und P. HEREMANS: *Ambipolar injection in a submicron-channel light-emitting tetracene transistor with distinct source and drain contacts*. J. Appl. Phys., 97(11):114501, 2005.

Anhang A

Lösung des Modells für ambipolare Transistoren für den p-Typ-Bereich

Für den löcherdominierten Bereich gilt:

$$\begin{aligned}x_0 < x \leq L \\ \rho(x) &= e_0 p(x) \\ U(x) &\geq U_G\end{aligned}$$

Für den Spannungsteiler muss beachtet werden, dass über den p-Typ-Bereich die Spannung $U_G - U_D$ abfällt:

$$\begin{aligned}U(x) &= (U_D - U_G) \cdot \frac{R(x)}{R_h} \\ \frac{d\rho}{dx} &= \frac{C(U_D - U_G)}{R_h} \cdot \frac{1}{e_0 W \mu_h p(x)}\end{aligned}$$

mit $\rho(L) = (U_D - U_G)C$ folgt:

$$\rho(x) = \sqrt{C^2(U_D - U_G)^2 + \frac{C(U_D - U_G)}{R_h W \mu_h} \cdot (2x - 2L)}$$

Der Gesamtwiderstand des p-Typ-Bereichs R_h kann mit der Randbedingung $\rho(x_0) = 0$ bestimmt werden:

$$R_h = \frac{2(L - x_0)}{W \mu_h C (U_D - U_G)}$$

Lösung des Modells für ambipolare Transistoren für den unipolaren n-Typ-Bereich

Für den unipolaren Bereich muss der gesamte Kanal betrachtet werden ($0 \leq x \leq L$). Über den Kanal fällt die Spannung U_D ab.

$$U(x) = U_D \cdot \frac{R(x)}{R_{ges}}$$
$$\rho(x) = -e_0 n(x)$$

Mit der Randbedingung $\rho(0) = CU_G$ folgt:

$$\rho(x) = -\sqrt{C^2 U_G^2 - \frac{CU_D}{R_{ges}} \cdot \frac{2x}{W\mu_e}}$$

Mit der Bedingung $\rho(L) = C(U_D - U_G)$ lässt sich der Kanalwiderstand berechnen:

$$R_{ges} = \frac{2L}{\mu_e CW(U_D - 2U_G)}$$

Anhang B

Gradientensublimation von Tetracen, Pentacen und Ditetracen

Prozessparameter für die Gradientensublimation von Tetracen, Pentacen und Ditetracen

Material	Grundtemperatur	Temperaturgradient	Temperatur am Edukt
Tetracen	23 V	6 %	175 °C
Pentacen	23 V	11 %	260 °C
Ditetracen	23 V	22 %	393 °C

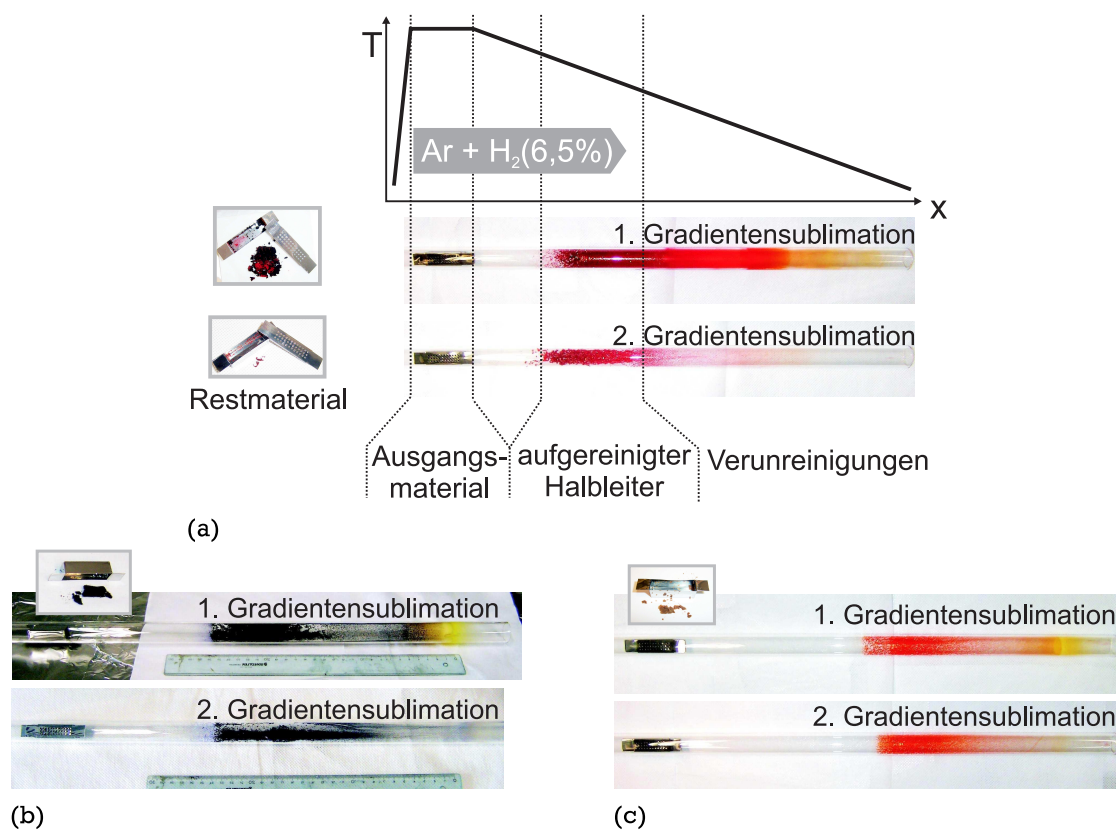


Abbildung B.1: Resultat der Gradientensublimation der Materialien (a) Tetracen, (b) Pentacen und (c) Ditetracen.

In Abbildung B.1 ist das Verfahren der Gradientensublimation skizziert. Das Ausgangsmaterial wird in einem Verdampfungsschiffchen aus Molybdän in ein Glasrohr eingebracht und durch eine externe Heizung auf eine Temperatur oberhalb des Sublimationspunkts aufgeheizt. Entlang des Glasrohrs wird ein möglichst flacher Temperaturgradient angelegt. Während der Sublimation strömt durch das Glasrohr ein kontinuierlicher Formiergasfluss (6,5 % H_2 und Ar) bei einem Druck

von 2×10^{-1} bis 4×10^{-1} mbar. Der Druck variiert je nach Prozess, wird jedoch während der Gradientensublimation möglichst konstant gehalten ($\pm 3 \times 10^{-2}$ mbar). Das sublimierte Material wird von dem Gasstrom in kältere Bereiche des Glasrohrs getragen, wo es sich je nach Sublimationspunkt der jeweiligen chemischen Verbindung an der Glaswand niederschlägt. Verunreinigungen mit niedrigerer Sublimationstemperatur als der organische Halbleiter scheiden sich in Bereichen niedrigerer Temperatur ab, während Verbindungen, die höhere Sublimationstemperaturen haben, in der Verdampfungsquelle verbleiben. Nachdem das Ausgangsmaterial vollständig umgesetzt ist, wird das Glasrohr zerbrochen und die fraktionierten Materialien können entnommen werden.

Die Ergebnisse der Gradientensublimation der verschiedenen Acene sind in Abbildung B.1 gezeigt. Im Fall des Tetracens und Pentacens (Abb. B.1c und B.1b) kann die Fraktion des Halbleiters anhand der Farbe eindeutig identifiziert werden. Die Fraktion des Ditetracens wurde mit einer massenspektrometrischen Analyse bestätigt. Bei allen Materialien ist ein deutlicher Unterschied zwischen dem ersten und dem zweiten Reinigungsschritt zu erkennen, was die erfolgreiche Reinigung des Edukts zeigt. Während nach der ersten Reinigung verschiedenfarbige Ablagerungen im rechten Bereich des Rohres zu erkennen sind, ist nach der zweiten Reinigung fast nur noch der Halbleiter im mittleren Bereich des Rohres zu sehen. Nach dem ersten Sublimationsschritt verbleibt Restmaterial in dem Sublimationsschiffchen. Die überwiegend schwarze Farbe dieses Restmaterials zeigt an, dass der Halbleiter, der je nach Material eine rote, orange oder violette Farbe hat, weitestgehend umgesetzt ist. Nach dem zweiten Reinigungsschritt ist das Sublimationsschiffchen fast restlos leer. Bei Ditetracen verbleibt noch ein kleiner Rest im Schiffchen, der in Abbildung B.1a gezeigt ist.

Anhang C

Prozesse zum Abscheiden der Halbleiter und Dielektrika

Parameter für das thermische Verdampfen der Halbleiter und Metalle

Material	Verdampfungs- schiffchen	Position Quelle	Position Probe	Sensor	Trafo	Leistung	Tooling
Pentacen	Quarz	rechts hinten (OK)	2	1	1	20 %	192,5
Tetracen	Molybdän	rechts vorne (OK)	3	2	3	36 %	32
Ditetracen	Molybdän	links vorne (OK)	1	2	3	52 %	43
Calcium	Molybdän	linker Block, rechts (MK)	1	3	5	5,5 %	65
Gold	Wolfram	linker Block, links (MK)	1	3	5	6,5 %	59
Silber	Molybdän	Käseglocke	-	-	-	3,65 V	41

Parameter für das Abscheiden der Polymere mit Lackschleudern

Material	F8BT	PMMA		PS	PVCH
Lösungsmittel	Toluol	Butylacetat		Butylacetat	Cyclohexan
Konzentration	1,1 %	8 %	4 %	4 %	0,8 %
Rpm 1	2000	2000	2000	2000	2000
Ramp 1	1	1	1	1	1
Time 1	1	1	1	1	1
Rpm 2	3000	2000	3000	3000	2000
Ramp 2	1	1	1	1	1
Time 2	1	1	1	1	1
Rpm 3	3000	2000	3000	3000	2000
Ramp 3	1	1	1	1	1
Time 3	30	30	30	30	30
Ramp 4	1	1	1	1	1
Tempern	15 min bei 280 °C	10 min bei 100 °C	15 min bei 125 °C	15 min bei 125 °C	15 min bei 125 °C
Schichtdicke	58 nm	430 nm	110 nm	108 nm	105 nm

Anhang D

Herstellungsprozess

Für das F8BT-Bauteil wurde ein Glassubstrat verwendet, das mit leitfähigem Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtet ist. Um in dem späteren Bauteil einen guten Kontakt zu den Metallkontakten zu gewährleisten, wurde das ITO so strukturiert, dass ITO-Flächen im Bereich der Kontaktpads von Source und Drain entstehen. Im Bereich des Transistorkanals wurde das ITO vollständig entfernt, um einen Einfluss auf das Bauteilverhalten zu vermeiden. Die Lage der ITO-Pads relativ zu den Transistoren ist in Abbildung D.1b gezeigt.

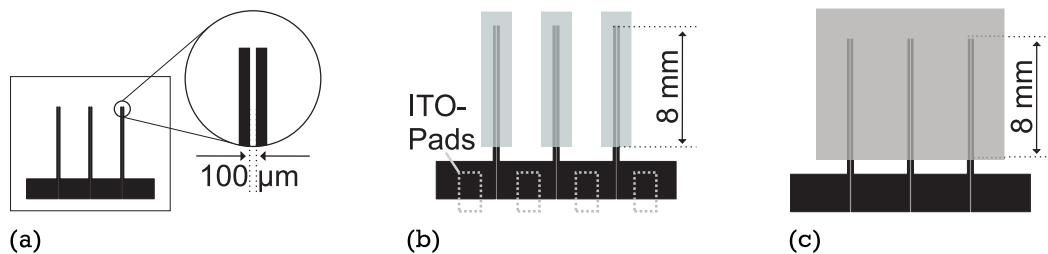


Abbildung D.1: Schattenmaske zur Strukturierung der Metallkontakte. Gezeigt ist die Struktur für (a) die Source-Drain-Kontakte und (b) die Gatekontakte in den Top-Gate-Bauteilen. In (c) ist die Struktur der aufgedampften kleinen Moleküle gezeigt.

Die strukturierten Glassubstrate wurden in alkalischer Seifenlösung (5 % Deconex in entionisiertem Wasser) für 15 min bei 60 °C im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurden die Substrate mit entionisiertem Wasser abgespült und 15 min in entionisiertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt, um die Seifenreste vollständig zu entfernen. Nach der Reinigung wurden die einzelnen Substrate mit Stickstoff getrocknet. Alle folgenden Prozessschritte wurden entweder unter inerter Stickstoffatmosphäre in einer Handschuhbox oder im Vakuum durchgeführt. Auf das Glassubstrat wurden mittels thermischen Verdampfens im Hochvakuum die Source- und Drainkontakte abgeschieden. Für die Strukturierung der Kontakte diente eine Schattenmaske, deren Struktur in Abbildung D.1a gezeigt ist. Die Schattenmaske definiert die Kanallänge zu $L \approx 100 \mu\text{m}$. Nach dem Aufdampfen der Kontakte wurde das F8BT aus einer Toluollösung mit einer Lackschleuder abgeschieden und anschließend für 15 min bei 280 °C getempert. Als Dielektrikum wurde auf das F8BT PMMA aus Butylacetat aufgebracht. Um das verbleibende Butylacetat zu verflüchtigen, wurde der Schichtaufbau für 10 min bei 100 °C getempert. Anschließend wurde auf das PMMA eine 25 nm dicke und halbtransparente Goldschicht aufgedampft, die als Gatekontakt dient (siehe Abbildung D.1b). Der Gatekontakt definiert die Kanalbreite zu $W = 8 \text{ mm}$.

Die Bottom-Gate-Transistoren wurden auf hochdotierten Siliziumsubstraten aufgebaut, auf die 200 nm SiO_2 aufgewachsen ist. Das hochdotierte Silizium dient in dem Transistor als Gatekontakt, die 200 nm SiO_2 als erstes Gatedielektrikum. Die Verwendung von SiO_2 gewährleistet eine gute Isolation des Transistorkanals vom Gatekontakt und vereinfacht durch seine mechanische Härte

die Kontaktierung der Bauteile. Die Rückseite der Substrate ist freigeätzt und mit Aluminium beschichtet, um einen besseren elektrischen Kontakt zu gewährleisten. Die Substrate wurden als Wafer bezogen und vor der Verwendung in $17,5\text{ mm} \times 17,5\text{ mm}$ große Stücke gebrochen. Auf das SiO_2 wurde ein organisches Dielektrikum abgeschieden (vgl. Abschnitt 3.1.1). Das organische Dielektrikum ist notwendig, um die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des Siliziumdioxids abzudecken und somit ambipolaren Ladungstransport zu ermöglichen. Auf das Dielektrikum wurde einer der molekularen Halbleiter mittels thermischen Verdampfens abgeschieden. Der Halbleiter wurde mit einer Schattenmaske strukturiert, wie in Abbildung D.1c dargestellt ist. Im letzten Schritt wurden auf den Halbleiter die Source- und Drainkontakte abgeschieden. Hierfür wurde analog zu dem F8BT-Bauteil die in Abbildung D.1a gezeigte Schattenmaske verwendet. Um einen direkten mechanischen Kontakt zwischen dem organischen Halbleiter im Kanalbereich und der Metallmaske während des Aufdampfprozesses zu vermeiden, wurde eine Folie mit $23\text{ }\mu\text{m}$ Dicke als Abstandhalter zwischen dem Substrat und der Maske verwendet. Die Kanalbreite der Bauteile beträgt $W = 8\text{ mm}$.

Im Fall der Ditetracen-Transistoren wurde der Halbleiter nach dem Abscheiden auf dem PVCH für 2 Stunden bei 200°C getempert, um die Transporteigenschaften zu verbessern (vgl. Abschnitt 3.3). Im Fall der Bauteile mit reinen Goldkontakten geschah der Tempersschritt nach dem Abscheiden von Source und Drain. Für die Bauteile mit einem Calciumkontakt wurde der Tempersschritt vor dem Abscheiden der Kontakte durchgeführt, um die Oxidation des Calciums bei den erhöhten Temperaturen zu vermeiden.

Lebenslauf

Name: Martin Schidleja
Geburtsdatum: 27.05.1980
Geburtsort: Ziegenhain, Hessen

Schulbildung

August 1991 - Juni 2000 Melanchthonschule Steinatal

Wehrdienst

Juli 2000 - April 2001 Wolfhagen und Schwalmstadt

Studium

Oktober 2001 - April 2006 Studium der Materialwissenschaft, Technische Universität Darmstadt
Juni 2004 - Oktober 2004 Praktikum: Covion Organic Semiconductor GmbH, Frankfurt Höchst
November 2005 - April 2006 Diplomarbeit: *Einfluss von Dielektrika auf die Ambipolarität organischer Feldeffekttransistoren*, Fachbereich Elektronische Materialeigenschaften, Fachgebiet Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt

Auslandsaufenthalt

Juni 2006 - November 2006 Praktikum: Physical Optics Cooperation, Torrance, Kalifornien, USA

Promotion

Januar 2007 - September 2010 Fachbereich Elektronische Materialeigenschaften, Fachgebiet Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt

Publikationen

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Publikationen entstanden:

Schidleja, M., Melzer, C. und von Seggern, H.:
The organic light-emitting field-effect transistor.
Frequenz 62, S. 100 (2008)

Schidleja, M., Melzer, C. und von Seggern, H.:
Investigation of charge-carrier injection in ambipolar organic light-emitting field-effect transistors.
Advanced Materials 21, S. 1172 (2009)

Schidleja, M., Melzer, C. und von Seggern, H.:
Electroluminescence from a pentacene based ambipolar organic field-effect transistor.
Applied Physics Letters 94, S. 123307 (2009)

Schidleja, M., Melzer, C., Roth, M. Schwalm, T., Gawrisch, C., Rehahn, M. und von Seggern, H.:
The impact of contact formation on the light emission from ambipolar transistors.
Applied Physics Letters 95, S. 113303 (2009)

Melzer, C., Schidleja, M und von Seggern, H.:
Organic field-effect transistors: from unipolar to ambipolar to light emission.
Proceedings of SPIE 7415, S. 741516 (2009)

Schidleja, M., Melzer, C. und von Seggern, H.:
Neue Bauteile der organischen Elektronik.
Polymer Forschung 1, S. 38 (2009)

Feldmeier, E. J., Schidleja, M., Melzer, C. und von Seggern, H.:
A colour tuneable light-emitting transistor.
Advanced Materials 22, S. 3568 (2010)

Feldmeier, E. J., Schidleja, M., Melzer, C. und von Seggern, H.:
Probing of contact formation via light emission from organic field-effect transistors.
akzeptiert bei Thin Solid Films

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 3. November 2010

(M. Schidleja)

Danksagung

Professor Dr. Heinz von Seggern danke ich für die Möglichkeit, dass ich diese interessante Arbeit in seinem Fachbereich und mit seiner Unterstützung anfertigen konnte. Durch seine Diskussionsbereitschaft und Kreativität hat er maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Professor Dr. Jaegermann danke ich für die Übernahme des Zeitgutachtens.

Dr. Christian Melzer danke ich dafür, dass er stets ein offenes Ohr für meine fachlichen Fragen hatte. In vielen Diskussionen konnte ich von seinem Fachwissen profitieren. Seine Unterstützung war mir bei der Anfertigung dieser Arbeit eine große Hilfe.

Meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe „Elektronische Materialeigenschaften“ möchte ich für die gute Zusammenarbeit und nette Atmosphäre während der Arbeitszeit und darüber hinaus danken. Insbesondere danke ich den Mitgliedern der Organik-Gruppe Eva Feldmeier, Andrea Gassmann, Katja Stegmaier, Oliver Ottinger, Lorenz Kehrer und Tobias Könyves-Toth für eine produktive und unterhaltsame Zusammenarbeit. Ein besonderer Dank gilt meinem Kollegen Christopher Siol, der mir beim Verständnis schwieriger Sachverhalte in zahlreichen Diskussionen und bei praktischen Herausforderungen im Labor geholfen hat. Außerdem danke ich ihm für die Unterstützung bei der Durchführung der KPFM-Messungen, die in den Kapiteln 2.3.3 und 5.3.2 gezeigt sind.

Bernd Stoll, Gabriele Andress und Sabine Hesse danke ich für die Unterstützung bei sämtlichen Problemen, die in den letzten Jahren bei der Laborarbeit angefallen sind. Gabriele Kühnemundt danke für die Bewältigung der bürokratischen Aufgaben.

Professor Dr. Matthias Rehahn, Thorsten Schwalm und Christian Gawrisch vom Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt danke ich für die Synthese und die Bereitstellung des Materials Ditetracen, sowie für hilfreiche Diskussionen.

Professor Dr. Wolfram Jaegermann, PD Dr. Bernhard Kaiser und Johannes Türk danke ich für die Möglichkeit die AFM-Messungen bei Ihnen durchzuführen.

Meiner Tante Ute Strecha danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meiner gesamten Familie und meinen Freunden danke ich für die Unterstützung in den vergangenen Jahren.

Meiner Anja danke ich für viel Geduld und Verständnis.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern für alles, was sie für mich getan haben.